

Organischer Theil.

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschliesslich durch den Lebensprocess im thierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Oele, Eiweissstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Benzoesäure, von basischen Verbindungen, wie Harnstoff, Chinin, Morphin und andere mehr. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschliesslich im thierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis*, unbedingt nothwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des vorigen Jahrhunderts der Beweis geführt war, dass als Endproduct der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlensäureanhydrid CO_2 auftrate, mithin bewiesen war, dass alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandtheil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Nothwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur so lange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandtheilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffes. Diese Verbindung, welche vorher stets nur als Product des thierischen Stoffwechsels aufgetreten war, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandtheilen

darzustellen gelernt hatte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. diejenige der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft musste den Thatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren und obgleich man schon längst den Kohlenstoff als den wesentlichen Bestandtheil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschliessen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben; man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und stellte sie zu den unorganischen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in den sog. anorganischen Substanzen vorhanden erkannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Carbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerals — des *Witherits* — eine Anzahl organischer Verbindungen darstellte und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachwies. Seit dieser Zeit brach sich die Ueberzeugung Bahn, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgen als diejenigen der anderen Elemente, und dass alle organischen Verbindungen als Derivate des Kohlenstoffs aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen unorganischen und einen organischen Theil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämmtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein practischen Erwägungen hat man indess diese Trennung noch gegenwärtig beibehalten. Einerseits umfasst das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine nach Tausenden zählende Anzahl von Verbindungen, so dass es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vortheilhaft erscheint, dieselben gesondert abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine complicirtere als diejenige der meisten unorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständniss der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntniss der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, lässt man zweckmässig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein grossen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Dass Kohlenstoff in keiner organischen Verbindung fehlen kann, das dürfte sich aus dem

vorher Gesagten ohne Weiteres ergeben. Ausserdem sind in organischen Verbindungen die nachstehenden, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens angeordneten Elemente gefunden worden: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, ferner Chlor, Brom, Jod; principiell aber muss angenommen werden, dass jedes Element in Kohlenstoffverbindungen vorkommen kann und in der That sind Verbindungen dieser Art von den meisten Elementen auch bekannt.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Elementaranalyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, dass der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge kann der Kohlenstoff quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, dass man das bei seiner Verbrennung entstehende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen und berechnet. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien (Silbernitrat und Barytsalze) nicht nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Chlor, Brom, Jod und Schwefelsäure nach den üblichen Methoden. Durch die Analyse wird indess nur die procentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So giebt es viele Verbindungen, welche die gleiche procentische Zusammensetzung ¹⁾ besitzen und dabei doch grundverschieden von einander sind, z. B. Formaldehyd CH_2O , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 . Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntniss der procentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium ihrer Umwandlungsproducte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hilfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser ausserordentlich interessanten Fragen muss als ausserhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämtliche organischen Verbindungen in zwei grosse Klassen eintheilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

Unter den Körpern der Fettreihe verstehen wir alle die-

¹⁾ Der Schüler stelle rechnerisch fest, wie viel Procente C, H und O in den genannten Verbindungen enthalten sind.

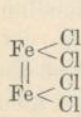
jenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im Nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan“ CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher auch als „Methanderivate“. Die Benennung „Fettreihe“ rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in practischer Hinsicht so wichtigen Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlenwasserstoff „Benzol“ C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate“. Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Carbonsäure, Thymol, Bittermandelöl, Vanillin u. a. gehören.

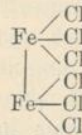
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, dass den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich miteinander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketteten“.

Aehnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, dass zwei 4werthige Eisenatome ihre Valenzen zum Theil gegen einander aufsättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4werthigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten.

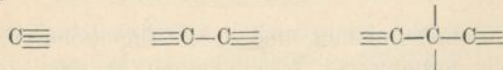


Ferrochlorid.

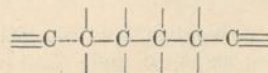


Ferrichlorid.

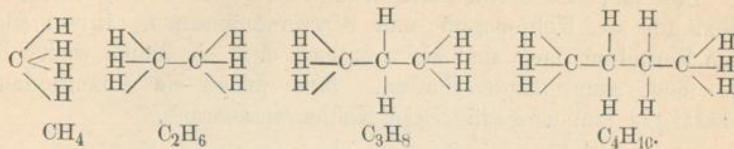
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht blos zwei C-Atome, sondern eine viel grössere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen theilweise gegenseitig binden und den Ueberschuss zur Fixirung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



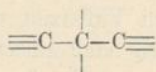
Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein Skelett von an einander gefügten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe lässt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppierung ergeben:



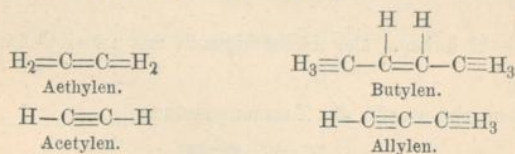
Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher Kohlenwasserstoffe nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizzirt:



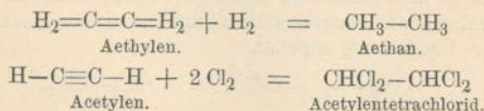
Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome untereinander stets nur mit einer Bindung verknüpft sind, heissen gesättigte und zwar deshalb, weil sie eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus drei Kohlenstoffatomen besteht. Damit diese überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich aneinander lagern.



Dazu werden unter allen Umständen vier Valenzen verbraucht, und da drei C-Atome zwölf Valenzen besitzen, so bleiben hiernach acht Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome übrig, mit anderen Worten: drei C-Atome können nicht mehr als acht 1werthige Atome binden. Ein von drei C-Atomen sich ableitender gesättigter Kohlenwasserstoff wird daher unter allen Umständen die Formel C_3H_8 haben. Den gesättigten Verbindungen gegenüber stehen die ungesättigten. Mit diesem Namen bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist, welche also im Stande sind, unter günstigen Bedingungen noch Elementaratome zu binden. Von ihrer Zusammensetzung machen wir uns die Vorstellung, dass **mindestens ein Paar Kohlenstoffatome mit mehr als einer Bindung** (zwei oder drei) unter einander verknüpft sind.



Es ist leicht einzusehen, dass Verbindungen dieser Art nicht so viele Elementaratome gebunden enthalten wie die vorher als „gesättigte“ bezeichneten. — Unter günstigen Bedingungen aber können die mehrfachen Bindungen in einfache übergehen und die freiwerdenden Valenzen durch weitere Elementaratome besetzt werden, z. B.



Die Kohlenwasserstoffe.

Sie sind die einfachsten organischen Verbindungen und bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Ihrem chemischen Verhalten nach sind sie neutral, d. h. sie haben weder basische noch saure Eigenschaften. Man pflegt sie einzutheilen in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

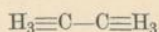
Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine grosse Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche das miteinander gemeinsam haben, dass sämtliche ihrer C-Atome untereinander mit nur je einer Affinität verbunden sind; die übrigen Valenzen sind mit Wasserstoff besetzt. Diese Verbindungen sind also nach unserer heutigen Auffassung nicht im Stande, noch mehr Wasserstoff aufzunehmen, sie sind gesättigt, sie haben die Grenze der Sättigung erreicht. Aus diesen Gründen ist ihnen der Name gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe zuertheilt worden. Sie heissen ausserdem noch Paraffine (von *parum affinis*, d. i. zu wenig verwandt), weil sie nicht im Stande sind, sich mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verbinden oder, mit anderen Worten, weil sie von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

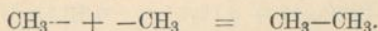
Der einfachste Kohlenwasserstoff wird derjenige sein, welcher nur ein C-Atom besitzt; derselbe wird unzweifelhaft die Formel CH_4 und die Con-

stitution $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ haben. Der nächstfolgende mit zwei C-Atomen wird, wie

schon vorher bemerkt wurde, die Zusammensetzung



haben. Er besteht aus zwei gleichen Gruppen, aus zwei CH_3 -Gruppen. Eine chemische Verbindung von der Formel CH_3 können wir uns nicht als existenzfähig denken, weil eine der dem Kohlenstoff zukommenden vier Affinitäten nicht besetzt ist, sie hat noch eine freie Affinität. Wir können uns aber vorstellen, dass wie es hier geschehen ist, zwei solcher Gruppen (Reste) sich mit ihren freien Affinitäten zusammenlegen und nun eine nach chemischen Begriffen mögliche Verbindung ergeben.



Die Gruppe CH_3 ist, wie man auf den ersten Blick sieht, ein Rest des Kohlenwasserstoffs CH_4 , des Methans. Es ist der Kohlenwasserstoff CH_4 , dem zu seiner Existenzfähigkeit ein H-Atom fehlt. Solche Atomgruppen oder Reste, welche in freiem Zustande nicht existiren können, welche wir aber aus Ver-

bindungen rechnerisch aussondern, oder in welche wir Verbindungen theoretisch zergliedern können, heissen Radicale. Man hat den letzteren, da sie sehr häufig wiederkehrende Begriffe sind, Namen gegeben, die den Zusammenhang mit den Verbindungen, von denen sie sich ableiten, gut veranschaulichen.

Kohlenwasserstoff.

Methan	CH ₄
Aethan	C ₂ H ₆
Propan	C ₃ H ₈
Butan	C ₄ H ₁₀
Pentan	C ₅ H ₁₂
Hexan	C ₆ H ₁₄

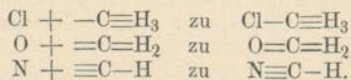
Radicale.

Methyl	—CH ₃
Aethyl	—C ₂ H ₅
Propyl	—C ₃ H ₇
Butyl	—C ₄ H ₉
Pentyl	—C ₅ H ₁₁
Hexyl	—C ₆ H ₁₃

Die Radicale sind einwerthig, wenn sie nur eine freie Affinität besitzen, z. B. —CH₃; — zweiwerthig, wenn deren zwei vorhanden sind, z. B. =C=H₂; dreiwerthig, wenn sie drei freie Affinitäten besitzen, z. B. ≡C—H.

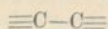
Es ist für den Anfänger nicht ganz leicht, sich in diese imaginären Verhältnisse hineinzudenken, er muss sich indessen bemühen, sich möglichste Klarheit darüber zu verschaffen, da hiervon ungemein viel abhängt.

Wir pflegen mit den Radicalen wie mit Elementaratomen zu rechnen, und es verhalten sich dabei die einwerthigen Radicale wie einwerthige Elementaratome, die zweiwerthigen wie zweiwerthige Elementaratome, die dreiwerthigen wie dreiwerthige Elementaratome. — Es verbinden sich z. B.

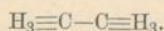


Von besonderem Werth aber erweist sich das Rechnen mit Radicalen bei der Entwicklung der organischen Verbindungen, weil dadurch die Möglichkeit geboten wird, complicirte Körper von einfacheren auf verständliche Weise abzuleiten.

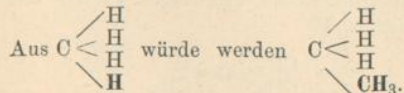
Beispielsweise können wir uns den Kohlenwasserstoff C₂H₆ dadurch entstanden denken, dass zwei C-Atome sich mit je einer Bindung aneinander legen,



und dass die übrig bleibenden sechs Affinitäten durch sechs H-Atome gesättigt werden

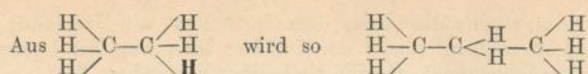


Wir können aber die nämliche Verbindung von dem einfacheren Kohlenwasserstoff CH₄, dem Methan, in der Weise ableiten, dass wir annehmen, im Methan CH₄ sei ein H-Atom durch den einwerthigen Rest —CH₃ ersetzt worden.



Und zwar verhalten sich bei diesem Vorgange der Ersetzung eines H-Atomes durch das Radical —CH₃ (bei dieser „Substitution“) alle vier H-Atome des Methans gleich; welches der vier Atome wir auch durch die —CH₃-Gruppe substituiren, stets resultirt der Körper CH₃—CH₃, das Aethan.

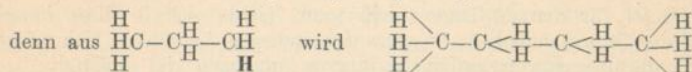
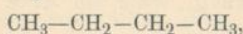
Den nächsthöheren Kohlenwasserstoff, den mit drei Kohlenstoffatomen, können wir in gleicher Weise vom Aethan C₂H₆ dadurch ableiten, dass wir annehmen, im Aethan sei ein H-Atom durch die einwerthige Gruppe —CH₃ ersetzt.



der Kohlenwasserstoff C_3H_8 , das Propan. Und auch hier ist es, wie eine kurze Betrachtung erweist, gleichgültig, welches der sechs H-Atome durch das Radical $-\text{CH}_3$ substituiert wird; in jedem Fall resultirt der Körper $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

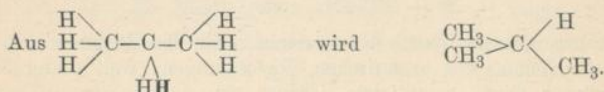
Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir uns aus diesem Kohlenwasserstoff den nächst höheren, vier C-Atome enthaltenden ableiten wollen. Das Propan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ enthält zwei CH_3 -Gruppen und eine CH_2 -Gruppe. Es fragt sich nun, zu welchen Resultaten werden wir gelangen, je nachdem wir die Substitution durch die CH_3 -Gruppe in einer der CH_3 -Gruppen oder in der CH_2 -Gruppe vornehmen?

Substituieren wir ein H-Atom einer CH_3 -Gruppe durch den Rest CH_3 , so erhalten wir die Verbindung



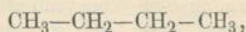
und zwar ist es gleichgültig, in welcher der beiden CH_3 -Gruppen die Substitution erfolgt, in beiden Fällen resultirt die Verbindung obiger Zusammensetzung.

Nehmen wir dagegen die Ersetzung eines H-Atoms durch das Radical CH_3 in der vorhandenen $-\text{CH}_2$ -Gruppe vor, so entsteht ein Körper folgender Zusammensetzung:

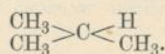


Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_4H_{10} , sie unterscheiden sich jedoch voneinander durch die Art, in welcher die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verknüpft sind. Solche Körper, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung eine verschiedenartige Lagerung (Structur) der Atome im Molekül besitzen, nennt man *isomer*. Es existiren also von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} , dem Butan, zwei isomere Modificationen.

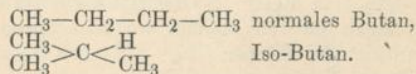
Es haben sich nun die Chemiker dahin geeinigt, solche Verbindungen, deren Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet sind, als *normale*, z. B.



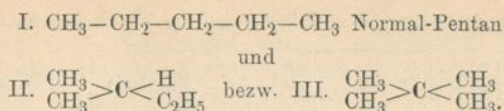
diejenigen, deren Kohlenstoffatome verzweigte Linien bilden, als *Iso-Verbindungen* zu bezeichnen, z. B.



Es sind daher die beiden Butane in folgender Weise zu unterscheiden:



Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen vermehrt sich die Anzahl der Isomeren ausserordentlich schnell. Beim Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich, nämlich:



Um nun mehrere Isoverbindungen voneinander unterscheiden zu können, ist man übereingekommen, dieselben nach ihrer Entstehung aus dem Methan zu benennen. Der als Nr. II bezeichnete Körper kann aufgefasst werden als Methan, in welchem zwei H-Atome durch zwei CH_3 -Reste und ein H-Atom durch einen C_2H_5 -Rest ersetzt wurden, er wird daher als Dimethyläthylmethan bezeichnet. Die als Nr. III angeführte Verbindung heisst Tetramethylmethan, weil man sie als Methan betrachten kann, in welches an Stelle aller vier H-Atome vier CH_3 -Gruppen eingeführt sind. Bei Bildung der Namen gilt es als Regel, die kohlenstoffärmeren Radicale stets voranzusetzen. Man sagt daher Dimethyl-äthylmethan und nicht Äthyl-dimethylmethan. — Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen wird die Zahl der möglichen Isomeren immer grösser, sie ist mathematisch zu berechnen und steigt schliesslich zu riesiger Höhe. Das Hexan C_6H_{14} kann beispielsweise in 5, das Heptan C_7H_{16} in 9 verschiedenen Modificationen existiren.

Betrachten wir die empirischen Formeln der bisher entwickelten Kohlenwasserstoffe,

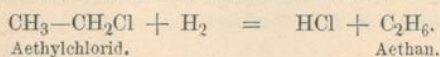
Methan	CH_4	Pentan	C_5H_{12}
Aethan	C_2H_6	Hexan	C_6H_{14}
Propan	C_3H_8	Heptan	C_7H_{16}
Butan	C_4H_{10}	—	—

so bemerken wir, dass dieselben eine einfache Beziehung zueinander haben; es unterscheiden sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Glieder voneinander stets durch eine Differenz von plus bzw. minus CH_2 . Dass dies der Fall sein muss, ist leicht erklärlich, denn wir sehen ja, dass sie auseinander entstanden sind durch Ersetzung eines H-Atoms durch die Gruppe CH_3 . Indem nun jedesmal ein H-Atom wegfällt, dafür aber die Gruppe CH_3 hinzukommt, entsteht eine Differenz von $+\text{CH}_2$. Solche Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch eine regelmässig wiederkehrende, bestimmte Differenz (hier CH_2) unterscheiden, nennt man *homologe* und eine ganze Reihe solcher Körper eine *homologe Reihe*. — Diese Regelmässigkeit hat es ermöglicht, die empirische Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe durch eine mathematische Formel auszudrücken, nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Kennt man also die Anzahl der Kohlenstoffatome, so kann man mit Leichtigkeit nach dieser Formel die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes dieser Reihe finden. Ein Kohlenwasserstoff mit 10 C-Atomen wird also die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{2\text{mal}10+2}$ d. h. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ haben.

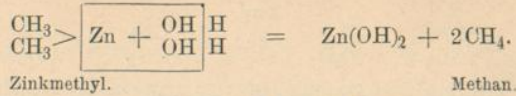
CH_4	Methan	C_7H_{16}	Heptan
C_2H_6	Aethan	C_8H_{18}	Octan
C_3H_8	Propan	C_9H_{20}	Nonan
C_4H_{10}	Butan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Decan
C_5H_{12}	Pentan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Dodecan
C_6H_{14}	Hexan	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Hekdecan.

Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

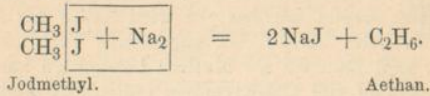
1. Durch Reduction der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit nascirendem Wasserstoff.



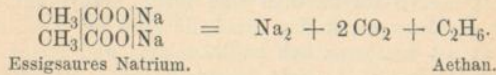
2. Durch Zersetzung der zinkorganischen Verbindungen mit Wasser.



3. Aus den Jodsubstitutionsproducten der Grenzkohlenwasserstoffe mittels metall. Natrium. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt.

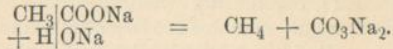


4. Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.



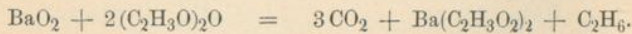
Methan, CH_4 , bildet sich bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und entsteht daher bisweilen in Sumpfen (Sumpfgas) und in Kohlenbergwerken (Grubengas), woselbst es die Entstehung der sog. schlagenden Wetter veranlassen kann. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf) und ist deshalb ein nie fehlender Bestandtheil — bis zu 40 Volumprocent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Baku am Caspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in grossen Mengen dem Erdboden.

Dargestellt wird es durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Th. wasserfreiem Natriumacetat mit 5 Th. Natronkalk.



Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit Luft giebt es explosive Gemenge. (Schlagende Wetter.)

Aethan, C_2H_6 , ist im rohen Petroleum gelöst und ausserdem im Leuchtgas enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid



Aethan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volume.

Propan, C_3H_8 , ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduction von Propyljodid $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ mit nascirendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses brennbares Gas, das bei -20° flüssig wird. Alkohol löst 6 Volume.

Butan, C_4H_{10} , existirt in zwei isomeren Modificationen, als normales und als Iso-Butan (s. S. 298). Das normale Butan ist unter 0° eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^\circ$. Das Iso-Butan wird erst bei -17° flüssig.

Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolirte Verbindungen handelt, practisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Theil wirklich dargestellt worden.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die niederen Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zum Butan einschliesslich Gase; die mittleren, vom Pentan bis zum Pentadecan einschliesslich, Flüssigkeiten, die höheren feste Körper. Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe bilden sich bei der trocknen Destillation der Brennstoffe, die mittleren und höheren namentlich bei derjenigen der Braunkohle und des Torfes. Fertig gebildet finden sie sich in dem natürlich vorkommenden Petroleum; dieses ist ein Gemisch von allen möglichen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die einzelnen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen.

Petroleum ist ein Zersetzungsproduct thierischer Organismen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in manchen Fällen muss es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, die Gegenden am Caspischen Meere (Baku), Galizien, Italien, Ungarn; in Deutschland Oelheim in Hannover. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit (Fundort besonders Galizien), welches als werthvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (Naphta) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne Weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandtheile enthält, die seinen Gebrauch gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergelassenen Antheile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und werden je nach ihren Eigenschaften zu verschiedenen Zwecken benutzt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet — zwischen $60-80^\circ$ eine farblose, *Petroleumäther* genannte Flüssigkeit von 0,65 spec. Gewicht, weiterhin gewinnt man zwischen $80-100^\circ$ eine gleichfalls farblose, *Petroleumbenzin* genannte Flüssigkeit, welche in weniger reinem Zustande den Namen *Ligroin* führt. Die zwischen 120 und 160° übergelassenen Antheile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinöl* namentlich in Wachsstockfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen $160-300^\circ$ geht eine hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spec. Gewicht 0,8. Diese ist der unter dem Namen *raffinirtes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen $330-390^\circ$ *Paraffinöle* aufgefangen, welche entweder in rohem Zustande unter dem Namen *Vulkanöl* oder *Mineralöl* als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffinum liquidum* in den Handel gebracht oder auch auf festes Paraffin verarbeitet werden. Als Rückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen *Vaseline* Verwendung findet.

Die Destillation der Braunkohlen und des Torfes und des bituminösen Schiefers bietet im Allgemeinen die nämlichen, eben unter Petroleum beschriebenen Verhältnisse. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Producte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bitum. Schiefer herrührend — welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senfartigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden gegenwärtig in grossem Maassstabe und in grosser Reinheit fast ausschliesslich aus den Destillationsproducten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen $55-75^{\circ}$ siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aufgenommen. Es wird bei der fractionirten Destillation des Petroleums gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von $0,640-0,670$ spec. Gewicht. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder theerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte.

Prüfung. Werden 2 Th. Benzin in eine erkaltete Mischung von 1 Th. conc. Schwefelsäure und 4 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so darf nach dem Umschütteln weder Braunfärbung (organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, also nicht *parum affinis* sind), noch ein Geruch nach Bittermandelöl auftreten. Die letztere Prüfung bezieht sich auf eine Verunreinigung, bezw. Verwechslung mit sog. Steinkohlenbenzol C_6H_6 , welches durch die angewendete Salpetersäure in das nach Bittermandelöl riechende Nitrobenzol oder Mirbanöl $C_6H_5NO_2$ umgewandelt werden würde.

Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass die Technik unter dem Namen Benzin die zwischen 80 und 110° siedenden Antheile des Petroleums versteht und einem Präparat mit den von dem Arzneibuche geforderten Eigenschaften den Namen „Petroleumäther“ beilegt. In der Hantirung mit niedrig siedenden Petroleumdestillaten sei man recht vorsichtig, da ihre Dämpfe sehr leicht und auf weite Entfernungen entzündlich sind und mit Luft explosive Gemenge geben. Man beachte, dass über den Verkehr mit diesen Kohlenwasserstoffen amtliche Vorschriften bestehen.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen $330-390^{\circ}$ übergehenden Destillationsantheilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit conc. Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Glieder dieser Reihe sind, hinwegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodalösung, entfärbt das Product mit Thierkohle, lässt die festen Paraffine durch Ansfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Antheile einer fractionirten Destillation. Die von 360° ab übergehenden Antheile werden aufgefangen und bilden das *Paraffinum liquidum*. Es ist eine ölartige, klare farblose Flüssigkeit von mindestens $0,880$ spec. Gewicht, welche bei 360° noch nicht zum Sieden gelangt.

Prüfung. Das *Paraffinum liquidum* darf keine riechenden und fluorescirenden Bestandtheile enthalten. Spec. Gewicht und Siedepunkt dürfen nicht unter die vorgeschriebenen Zahlen sinken.

Wird es mit conc. Schwefelsäure gemischt unter öfterem Umschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Oelsäure.)

Paraffinum solidum. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein gereinigtes Ozokerit aufgenommen, welches man zweckmässiger als „Ceresin“

zu bezeichnen hätte. Man erhält es, indem man den natürlich vorkommenden Ozokerit zuerst mit Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt und mit Thierkohle entfärbt. Dieses Ceresin ist eine harte, körnige, bei 74–80° schmelzende Masse.

Unterwirft man das Ceresin der Destillation, so geht es in durchscheinendes, nicht körniges „Paraffin“ über. Das nämliche durchscheinende Paraffin friert beim Abkühlen der Braunkohlendestillate (s. S. 300 und S. 301) aus. Man beachte also: Ceresin ist körnig, nicht durchscheinend, Paraffin ist weicher und durchscheinend. Wichtig ist, dass das arzneilich zu verwendende Ceresin (Paraffin. solidum) zwischen 74 und 80° schmelze. Niedriger schmelzendes ist zu verwerfen, weil die damit hergestellte Paraffinsalbe bei Sommertemperatur nicht genügend consistent ist.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter Paraffin. liquidum angegeben. Pharmaceutische Verwendung findet das feste Paraffin zur Bereitung von *Ungt. Paraffini* und der *Charta paraffinata*. In der Technik dient es zur Kerzenfabrikation, zum Imprägniren von Streichhölzern, als Zusatz zu Kautschukmasse u. s. w.

Das natürlich vorkommende *Ozokerit*, Erdwachs, besteht fast ganz aus Kohlenwasserstoffen (s. vorher). In gereinigtem und gebleichtem Zustande führt es den Namen Ceresin.

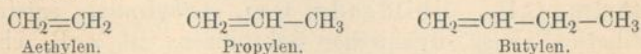
Vaseline. Der bei der Destillation des Petroleums hinterbleibende Rückstand wird einem Reinigungsprocess mit Schwefelsäure und Natronlauge (s. Paraff. liquid. S. 302), sowie einer Behandlung mit Thierkohle unterworfen und alsdann als „Vaseline“ in den Verkehr gebracht. Vaseline besteht aus Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; das für sie Charakteristische ist, dass sie trotz ihrer weichen Consistenz nicht zur Ausscheidung fester Partikel neigt, und dass sie bei Sommerwärme wohl weicher, aber nicht flüssig wird.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Solche mit doppelter Bindung. C_nH_{2n} .

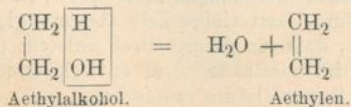
C_2H_4	Aethylen	C_5H_{10}	Amylen
C_3H_6	Propylen	C_6H_{12}	Hexylen
C_4H_8	Butylen	C_7H_{14}	Heptylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2 H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n} . Ihre Constitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

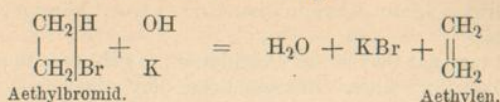


Allgemeine Bildungsweisen.

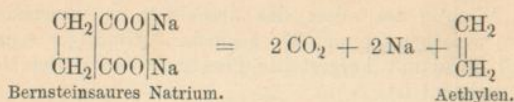
1. Durch Destillation der einwerthigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Chlorzink.



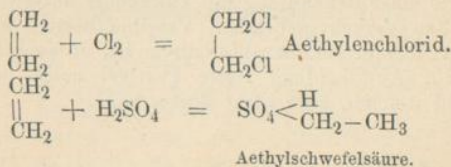
2. Durch Erhitzen der Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



3. Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen Säuren.

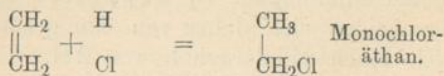


Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder dieser Reihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind condensirbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch charakterisirt, dass sie, unter Uebergang der doppelten Bindungen in einfache, direct zwei einwerthige Atome oder Reste zu binden (addiren) vermögen. Sie verbinden sich beispielsweise direct mit Chlor, Brom, Jod, auch mit Schwefelsäure:



Da die Additionsproducte mit Cl, Br, Jod ölartige Flüssigkeiten sind, so hat die ganze Reihe aus diesem Grunde auch den Namen der Olefine, d. i. Oelerzeuger bekommen, das Aethylen C_2H_4 trägt den Namen ölbildendes Gas.

In gleicher Weise verbinden sich die Olefine mit HCl, HBr und HJ und geben so die Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe

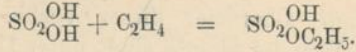


Aethylen, C_2H_4 , ölbildendes Gas, *Aethylenum*, entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen, ist z. B. ein normaler Bestandtheil des Leuchtgases. Practisch wird es durch Erhitzen von Aethylalkohol (Spiritus Vini) mit conc. Schwefelsäure erhalten.

Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Vol. Alkohol von 80% mit 3 Vol. conc. Schwefelsäure, lässt einige Zeit stehen, giebt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, dass ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden) und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direct zu Aethylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Aethylschwefelsäure (s. S. 311)



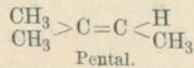
Propylen, C_3H_6 , oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, ist gleichfalls im Leuchtgas enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkoholischem Kali gewonnen.



Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Aethylen.

Butylene, C_4H_8 . Es sind 3 Butylene bekannt, welche sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind.

Amylene, C_5H_{10} . Es sind 5 Amylene bekannt. Eins derselben, das Trimethyläthylen, wird unter dem Namen „Pental“ als Anästheticum angewendet. Man erhält es durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (P_2O_5 , H_2SO_4) auf tertiären Amylalkohol. Farblose, wie Petroläther riechende Flüssigkeit, bei $37-38^\circ$ siedend, leicht entzündlich.

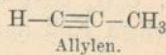
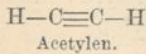


Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten uns practisches Interesse nicht, es genügt, auf ihre Existenz hingewiesen zu haben.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

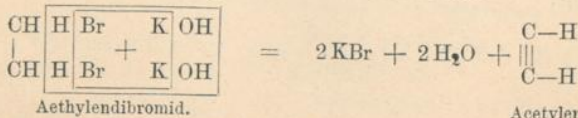
C_2H_2	Acetylen	C_3H_3	Valerylen
C_3H_4	Allylen	C_6H_{10}	Hexoylen
C_4H_6	Crotonylen	—	—

Die Glieder dieser Reihe characterisiren sich dadurch, dass in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$



Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Halogenadditionsproducten der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.



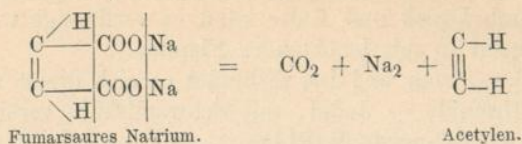
Aethylendibromid.

Acetylen.

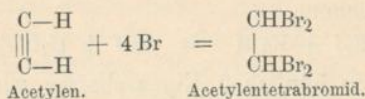
Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

20

2. Durch Elektrolyse der Salze ungesättigter Säuren, z. B.



Der ungesättigte Character dieser Verbindungen prägt sich darin aus, dass dieselben im Stande sind, unter Uebergang der dreifachen Bindungen in einfache, noch vier einwerthige Elementaratome zu binden, z. B.



Besonders characteristisch ist ferner ihre Eigenschaft, beim Durchleiten durch ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung feste Niederschläge zu geben, aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen, C_2H_2 oder $\text{CH}\equiv\text{CH}$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen (Methan, Alkohol, Aether) in Dampfform durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sog. Zurückschlagen der Flammen der *Bunsen*-schen Brenner. Es ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch und giftigen Eigenschaften. Eingeathmet erzeugt es Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direct zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Aethylen und Aethan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittels des elektrischen Funkens erhalten und ist der einzige Kohlenwasserstoff, der bisher aus seinen elementaren Bestandtheilen (C und H) dargestellt worden ist.

Allylen, C_3H_4 oder $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropylen



Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Die übrigen Glieder dieser Reihe haben für uns keine practische Wichtigkeit.

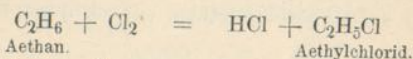
Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können theilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

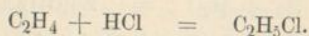
I. Chlorderivate.

Allgemeine Bildungsweisen.

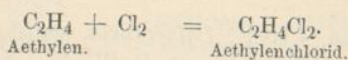
1. Durch directe Einwirkung von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.



3. Durch Addition von Chlor zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

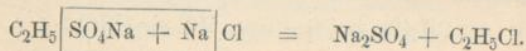


(Hier entstehen Di-substitutionsproducte.)

4. Durch Behandlung von Alkoholen mit Chlorwasserstoffsäure.



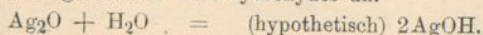
5. Durch Destillation ätherschwefelsauer Salze mit Chloriden, z. B.



Die Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind zum Theil ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Theil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel nicht nachweisen. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie sämmtlich in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd¹⁾ oder Kalihydrat entstehen Alkohole, z. B.:



¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des in reinem Zustande noch nicht dargestellten Silberhydroxydes an.



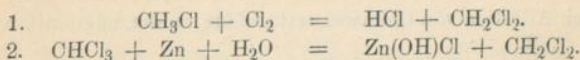
Es sind durchweg brennbare Substanzen, die mit grünesäumter Flamme brennen.

Monochlormethan, CH_3Cl , Methylchlorid, Chlormethyl, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



Es ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer bei -21° siedenden Flüssigkeit sich verdichten lässt. Es findet ausgedehnte Verwendung in der Theerfarben-Industrie, in der Medicin als Zerstäubungs-Anästheticum.

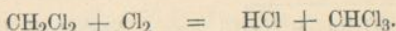
Dichlormethan, CH_2Cl_2 , Methylenchlorid, entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder 2. durch Reduction von Chloroform mittels Zink.



Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40° siedet. Ist als Ersatz des Chloroforms empfohlen worden.

Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroform*, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast zu gleicher Zeit von *Soubeyron* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesirende (einschläfernde) Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

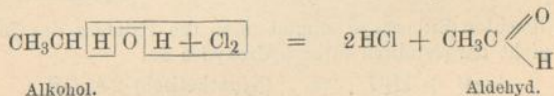
Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan



Practisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol.

Darstellung. 1. Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol, 100 Th. Wasser und 50 Th. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf $60-70^\circ$ C. erwärmt gehalten. Das übergende Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit conc. Schwefelsäure, wäscht es, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium und rectificirt aus dem Wasserbade.

Die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Der Chlorkalk wirkt durch seinen Gehalt an wirksamem Chlor (s. S. 58) und ferner durch den ihm stets beigemengten Aetzkalk. Durch das Chlor wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydirt.



das spec. Gewicht 1,500 und siedet bei 60,5°. Das von dem Arzneibuche recipirte Präparat soll ein spec. Gewicht von 1,485—1,489 besitzen und zwischen 60 und 62° sieden bezw. vollständig bei dieser Temperatur überdestilliren. Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Treffen Chloroformdämpfe mit offenen Flammen zusammen, so entwickeln sich saure Dämpfe, welche die Schleimhäute stark reizen.

Prüfung. Wird ein wenig Chloroform mit alkoholischem Kalihydrat und schwefelsaurem Anilin erhitzt, so soll ein widerlicher Geruch nach Isocyanphenyl (Isonitril) auftreten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung

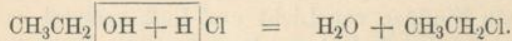


Die Prüfung bezweckt, eine etwaige Verwechslung mit dem sonst sehr ähnlichen Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2 , welches diese Reaction nicht giebt, festzustellen. — Wasser, welches mit 2 Raumtheilen Chloroform durchschüttelt wurde, darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (Ameisensäure, Salzsäure) und, wenn man es auf ein gleiches Volum der volumetrischen Silbernitratlösung schichtet, keine Trübung erzeugen (Chlor, Salzsäure). — Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben noch eine violette Färbung des Chloroforms (durch Jod) eintreten (freies Chlor). — Es darf kein Phosgen enthalten, das durch widerlichen Geruch erkannt werden würde. — Werden 20 g Chloroform mit 15 g reiner conc. Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Gefäß von 3 cm lichtigem Durchmesser öfter durchschüttelt, so darf nach Verlauf einer Stunde keine Färbung eintreten. Das Chloroform verhält sich gegen Schwefelsäure wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es wird durch dieselbe nicht verändert, wohl aber werden Chloride des Aethans und des Pentans (Aethylidenchlorid und Amylchlorid, letzteres aus fuseligen Alkohol herstammend) unter Bräunung angegriffen.

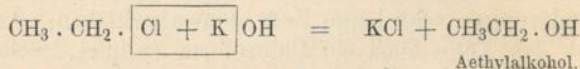
In der Technik wird das Chloroform wesentlich als Auflösungsmittel benützt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha; eine Lösung von reiner Guttapercha in Chloroform wird in der Medicin unter dem Namen „*Traumaticin*“ bisweilen angewendet.

Tetrachlormethan, CCl_4 , Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77°, spec. Gewicht 1,58.

Monochloräthan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, Aethylchlorid, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol erhalten:



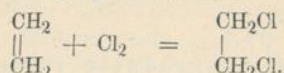
Es ist eine ätherische, bei 11—12° siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge sich zu Aethylalkohol umsetzt:



(Anwendung als Kälteanestheticum.)

Dichloräthan, CH_3CHCl_2 , Aethylidenchlorid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten. Es bildet sich ferner als Nebenproduct bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äusserlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die bei Chloroform angegebene Isonitrilreaction. Siedepunkt 59° , spec. Gewicht 1,198. Wirkt anästhesirend. Isomer mit diesem Körper ist das symmetrische Dichloräthan oder Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.

Aethylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylenum chloratum*, *Liquor hollandicus*. Dieser auch unter dem Namen „Oelder holländischen vier Chemiker“ bekannte Körper entsteht durch directes Zusammenleiten gleicher Volume trockenen Chlor- und trockenen Aethylengases. Unter Selbsterwärmung verbinden sich beide Gase zu einer ölartigen Flüssigkeit.



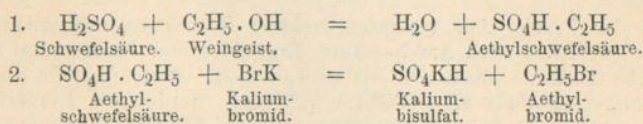
Dieselbe wird mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Chlorcalcium rectificirt. Das Aethylenchlorid bildet eine klare, ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt. Siedepunkt 85° , spec. Gewicht 1,247 bei 18° .

Prüfung auf Säuren, freies Chlor wie bei Chloroform. Giebt nicht die Isonitrilreaction!

Die weiteren Chlorderivate des Aethans, sowie diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe haben für uns kein practisches Interesse, es muss daher auf ein näheres Eingehen verzichtet werden.

Die Bromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlorderivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessirt uns nur das Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform CHBr_3 .

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, *Aether bromatus*, Aethylbromid, Bromäthyl, ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen.



Die mit Hilfe von Bromphosphor dargestellten Präparate wirken giftig! Wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spec. Gewicht 1,445—1,450, Siedepunkt $38-40^\circ$, enthält etwa 1—2% Weingeist der besseren Haltbarkeit wegen. Ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Wird als Anästheticum benutzt.

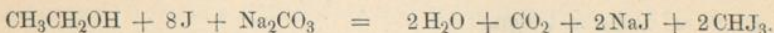
Prüfung. 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Aethylbromid geschüttelt wurde, reagire nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Tribrommethan, CHBr_3 , Bromoform, entsteht ähnlich dem Chloroform durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol und wurde 1832 von *Löwig* entdeckt. Es ist eine sehr angenehm riechende, farblose, dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, spec. Gewicht 2,9 bei 12° . Siedepunkt $150\text{--}152^\circ$; bei -9° wird es krystallinisch.

Die Jodsubstitutionsproducte entstehen im Allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chloride. Doch führt die directe Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reducirenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure JO_3H oder Quecksilberoxyd HgO zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: $5\text{JH} + \text{JO}_3\text{H} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$, letzteres bildet mit ihr unlösliches Mercurijodid HgJ_2 . Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform CHJ_3 practisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ_3 , Jodoform, wurde 1822 entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod + Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Alkohol, Zucker, Dextrin, Eiweiss.

Darstellung. Zu einer Auflösung von 2 Th. krystallisirter Soda in 10 Th. Wasser setzt man 1 Th. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70° und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 Th. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schießt das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Krystallen an. Die Reaction erfolgt analog der Chloroformbildung nach folgender Gleichung:



In der Praxis aber verlaufen mehrere Reactionen nebeneinander, es bilden sich nebenbei noch Ameisensäure, Essigsäure und Jodsäure, so dass die theoretische Ausbeute niemals erzielt wird, sondern etwa nur 20% des in Arbeit genommenen Jods als Jodoform gewonnen werden. — Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann. Benützt man an Stelle der Soda äquivalente Mengen kohlensaurer oder doppeltkohlensaurer Kaliums, so kann man die Mutterlauge auch auf Jodkalium verarbeiten. Man concentrirt sie zu

diesem Zwecke, setzt Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu, dampft zur Trockne, glüht mit Kohle, löst das Glühproduct in Wasser und engt die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Jodoform bildet citronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche sich fettig anfühlen und einen durchdringenden, safranartigen Geruch verbreiten. Sein spec. Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120° . Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus seinem starken Geruche schliessen muss; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, rasch erhitzt, ersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destillirt werden (event. eine Reinigungsmethode). Es löst sich in 50 Th. kaltem oder etwa 10 Th. siedendem Alkohol, auch in 5,2 Th. Aether. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. Gefässe, in denen Jodoform enthalten war, desodorirt man am besten mit alkoholischer Kalilauge. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Toncobohe empfohlen.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herrühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser darf nach dem Filtriren weder durch Silbernitrat (Jodnatrium), noch durch Baryumnitratlösung (jodsaures Natrium oder kohlenstoffsaures Natrium) getrübt werden.

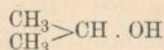
Dijodoform, C_2J_4 , als Ersatz des Jodoforms empfohlen, ist Tetrajodäthylen und wird durch Einwirkung von Jod auf Dijodacetylen C_2J_2 erhalten. Gelbe, prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 192° .

Alkohole.

Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe $-OH$ ersetzt sind. Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwerthig (einatomig), oder mehrwerthig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwerthigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. — Ihre Anzahl wird nach der hier gegebenen Erklärung mindestens ebenso gross sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutender durch eigenthümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

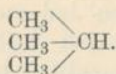
Der vom Methan CH_4 sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $CH_3.OH$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, dass der vom Aethan CH_3-CH_3 derivirende Aethylalkohol die Formel $CH_3.CH_2.OH$ haben muss. Anders

liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: entweder können wir die Substitution vornehmen in einer der beiden CH_3 -Gruppen und wir erhalten dann den Körper $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, oder aber wir können ein H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung

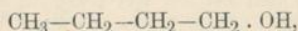


gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und, weil sie vom Propan sich herleiten, Propylalkohole; sie unterscheiden sich voneinander jedoch dadurch, dass der erstere durch Substitution eines H-Atomes der CH_3 -Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $\text{—CH}_2\text{ . OH}$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2 -Gruppe stattfand und er somit die Gruppe =CH . OH enthält.

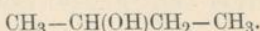
Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, compliciren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existirt in zwei isomeren Modificationen als normales Butan $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ und als Isobutan



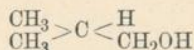
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3 -Gruppe oder in einer der beiden CH_2 -Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersteren Falle die Verbindung



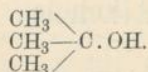
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituierung entweder in einer CH_3 -Gruppe oder in der CH -Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



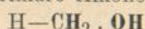
Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse deshalb, weil sie aus dem Isobutan durch Substituierung des H-Atomes der CH -Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv\text{C . OH}$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrößert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole ausserordentlich; trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Ueberblick über dieselben zu gewinnen. Wir theilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, secundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3 -Gruppe durch OH ; sie enthalten daher die ihnen eigenthümliche Gruppe $\text{—CH}_2\text{ . OH}$ (primär alkoholische Gruppe).

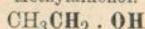
Secundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2 -Gruppe; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe =CH . OH (secundär alkoholische Gruppe).

Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH -Gruppe: sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe $\equiv\text{C . OH}$.

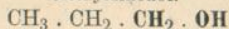
Primäre Alkohole.



Methylalkohol.

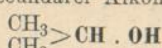


Aethylalkohol.

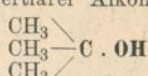


Primärer Propylalkohol.

Secundärer Alkohol.

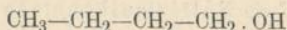
Secundärer
oder Isopropylalkohol.

Tertiärer Alkohol.

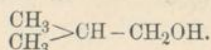


Tertiärer Butylalkohol.

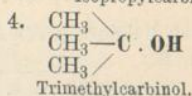
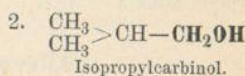
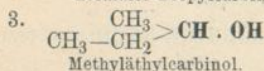
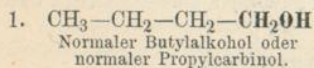
Indessen wäre es trotz dieser Eintheilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existiren beispielsweise 2 primäre Butylalkohole von den Formeln



und

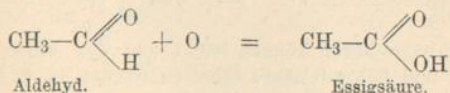
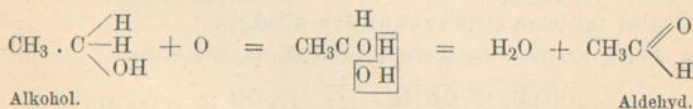


Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwertigen Alkohole vom Methylalkohol oder Carbinol CH_3OH ab. Man könnte danach die erstere Verbindung als Normalpropylcarbinol bezeichnen, weil sie Carbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Princip als Isopropylcarbinol; alle vier Butylalkohole würden danach in folgender Weise auseinander zu halten sein:



Grosse Verschiedenheit zeigen primäre, secundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, dass bei dieser Reaction die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nacheinander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind in Folge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

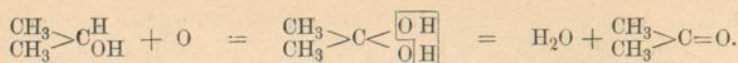
Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



Den Aldehyden ist die einwertige Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$, den

Säuren die einwertige Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ eigenthümlich.

Die secundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül



Secundärer
Propylalkohol.

Propylketon oder
Aceton.

Die Ketone enthalten die charakteristische, zweierthige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$.

Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine H-Atome mehr enthalten sind, bei gemässiger Oxydation nicht angegriffen, durch starke Oxydationsmittel zerfällt das Molekül.

Durch Einwirkung von metall. Natrium geben alle Alkohole unter Entwicklung von Wasserstoff die Natriumalkoholate z. B.



Grenzalkohole.



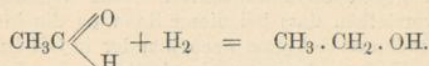
Methylalkohol	$\text{C}_1\text{H}_3 \cdot \text{OH}$	Hexylalkohole	$\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$
Aethylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	Heptylalkohole	$\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$
Propylalkohole	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$
Butylalkohole	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	Cerylalkohol	$\text{C}_{27}\text{H}_{55} \cdot \text{OH}$
Amylalkohole	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$	Melissylalkohol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$

Allgemeine Bildungsweisen.

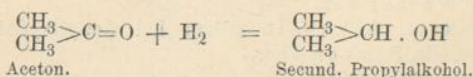
1. Durch Behandeln von Alkylhalogenen¹⁾ mit KOH, NaOH oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Aus den Aldehyden durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff, z. B.

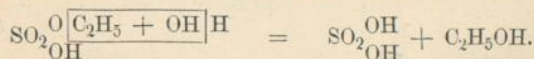


3. Durch Reduction der Ketone mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



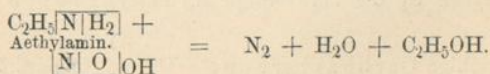
Hierbei entstehen stets secundäre Alkohole.

4. Durch Erhitzen der Aetherschweifelsäuren mit Wasser.



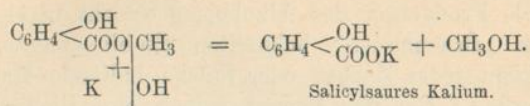
Die Aetherschweifelsäuren können leicht aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} und Schwefelsäure erhalten werden (s. S. 305).

5. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Alkylamine.



¹⁾ Unter Alkylresten versteht man diejenigen Reste, welche sich von Alkoholen durch Hinwegnahme der OH-Gruppe ableiten; vom Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ beispielsweise leitet sich der Alkylrest C_2H_5- ab.

Methylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Holzgeist, *Alkohol methylicus*, kommt als Salicylsäuremethyläther $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ im Wintergreenöl, dem Oel von *Gaultheria procumbens*, vor und kann aus diesem durch Verseifen mit Kaliumhydrat erhalten werden.



Er findet sich ferner in den flüssigen Producten der trocknen Destillation des Holzes, dem sog. Holzessig (s. Essigsäure).

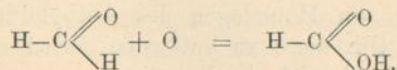
Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Aetzkalk neutralisirt und hierauf der Destillation unterworfen. Der essigsure Kalk bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol eine krystallisirende Verbindung ein, nicht aber das Aceton. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist 0,814 bei $+4^\circ$, sein Siedepunkt liegt bei 66° . Er ist mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar. Entzündet verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft gemengt explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vereinigt er sich zu der krystallisirenden Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}]$, aus welcher er durch Wasser wieder abgeschieden wird. Er giebt nicht die Jodoformreaction.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Formaldehyd $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

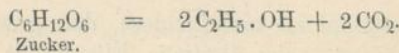
und dann in Ameisensäure $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ über.



Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Chlormethyl CH_3Cl für Theerfarbenfabriken. Ferner benutzt man ihn, da sein Auflösungsvermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH$, Weingeist, *Spiritus*, *Alkohol*, ist in der Natur fertig gebildet noch nicht aufgefunden worden; er entsteht bei der sog. geistigen Gährung aus Zucker oder Stärke und ist deshalb der wesentliche Bestandtheil unserer gegohrenen Getränke, wie Wein, Bier, Schnaps, Meth, Rum, Arac, Cognac, Kumys, Kefir. — Die Production des Alkohols geschieht in eigenen, unter dem Namen „Brennereien“ bekannten Etablissements. Zur Verarbeitung kann jedes Zucker oder Stärke haltende Material herangezogen werden. Bei uns kommt jedoch eigentlich nur in Frage die Gewinnung aus Kartoffeln.

Gewinnung. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa $50-60^\circ C$. mit ungefähr 5% gekeimter Gerste (Malz) versetzt, „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die gekeimte Gerste enthält ein noch nicht genau erforschtes, *Diastase* genanntes Ferment, welches die Eigenschaft hat, Stärke in gährungsfähigen Zucker und Dextrin zu spalten. Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und lässt die Gährung bei etwa $15-20^\circ C$. verlaufen. Die Hefe besteht aus etwa 0,01 mm langen, kettenförmig aneinander gereihten Zellen des Pilzes *Saccharomyces cerevisiae* (Familie der Blastomyceten oder Sprosspilze), die sich durch Knospung fortpflanzen. Sie hat die Eigenschaft, gährungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu spalten, z. B.



Die als Nebenproduct auftretende Kohlensäure wird vielfach zur Darstellung von Bleiweiss und technischem Natriumbicarbonat benutzt. Ist der Gahrungsprocess beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwicklung in den Gahrbottichen erkennt, so wird die „weingahre Maische“ der Destillation aus eigenthümlich construirten, Dephlegmatoren genannten Apparaten unterworfen. Dieselben sind im Wesentlichen nichts anderes als Destillirapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, dass hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter condensirbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser condensirt werden, welches wieder in die Blase zuruckfliest. Mit guten Apparaten kann direct ein Alkohol von 88–90% erhalten werden. In der Blase bleibt die Schlempe oder das Phlegma zurück, welches meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene Rohspiritus ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der Gährung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten Fuselöle — Gemenge von Homologen des Aethylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlenfilter gepresst und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rectification unterzogen. — Die zuerst übergehenden Antheile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welches sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Antheile kommen als Sprit oder rectificirter Weingeist in den Handel, die letzten Parthien (der Nachlauf) enthalten die schwerer flüchtigen

Fuselöle. Aus dem rectificirten Alkohol wird fast wasserfreier Alkohol absolutus von 99—99,5% Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Pottasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Glycerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Contraction, d. h. Volumverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5°. Das spec. Gewicht ist bei 20° = 0,789. Durch Einwirkung grosser Kälte (— 100°) wird der Alkohol dickflüssig; in fester Form ist er dagegen bisher noch nicht erhalten worden.

Pharmaceutisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine grosse Reihe von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benutzt ihn daher seit langer Zeit zur Darstellung von Tincturen, zur Auflösung von Harzen und einer Reihe chemischer Substanzen, z. B. Jod, Salicylsäure, Benzoessäure, Campher u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Conservirungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch conservirend, dass er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulniss unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, weswegen beim Hantiren mit Alkohol möglichste Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20% Wasser enthalten. Solche wässrige Alkohole nennt man in der Praxis Alkohol und Weingeist, während der absolute Alkohol ein seltener benutztes Präparat ist.

Der Werth einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sog. Alkoholometer festgestellt. Diese sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittlung des spec. Gewichtes basirt sind, an Stelle der Angabe des spec. Gewichtes direct den Procentgehalt anzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente: 1. Alkoholometer nach *Richter*. Die Grade geben an, wie viel Gewichtsprocente an absolutem Alkohol enthalten sind. 2. Alkoholometer nach *Tralles* geben das Gleiche in Volumprocenten an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als Spiritus und Spiritus dilutus aufgenommen.

Spiritus, Weingeist, ist ein farbloser, klarer, möglichst fusel-freier Alkohol von 90—91,2% (nach *Tralles*), oder 85,6—87,2% (nach *Richter*). Sein spec. Gewicht ist = 0,830—0,834.

Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältniss klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extractivstoffe verursacht werden. — Werden 50 ccm *Spiritus* mit 1 ccm Kalilauge bis auf etwa 5 ccm verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so darf kein Geruch nach Fuselöl auftreten (*Göbel's* Reaction auf Fuselöl). — 10 ccm Weingeist dürfen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen weder trüben noch färben (reducirende Verunreinigungen, namentlich *Aldehyde*). — Wird auf concentrirte reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rothe Färbung zeigen, widrigenfalls *Melassespiritus* vorliegt. Derselbe characterisirt sich ausserdem durch üblen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen. — Werden 10 ccm *Spiritus* mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die rothe Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (*Aldehyde*). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der *Spiritus* nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält; eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Trübung könnte *Gerbsäure* anzeigen. — Endlich soll der *Spiritus* beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher könnte andeuten, dass das vorliegende Präparat bereits zu technischen Zwecken gedient hatte.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 Th. *Spiritus* mit 3 Th. destill. Wasser dargestellt. Sein spec. Gewicht ist = 0,892 bis 0,896, was einem Gehalte von 68—89 Volumprocenten (Grade nach *Tralles*), oder 60—61 Gewichtsprocenten (Grade nach *Richter*) entspricht.

In chemischer Hinsicht zeigt der Aethylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über in den zugehörigen Aldehyd, den Acetaldehyd $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$, bei weiterer Oxydation wird er in Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

Reaction auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destillirt und das Destillat mit kleinen Mengen Jod und Natriumcarbonat erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

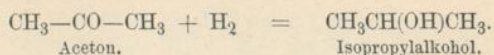
Während die Fuselöle des Kartoffelspiritus wegen ihres üblen Geruches und ihrer unangenehmen Wirkung auf das Gehirn (Kopfschmerzen, Kater) sehr unerwünschte Nebenproducte darstellen, verleihen die bei der Gährung anderer stärke- oder zuckerhaltiger Materialien auftretenden Fuselöle den Producten bisweilen einen angenehmen Character und hohen Werth. So verdanken z. B. *Kornbranntwein* (aus Korn), *Cognac* (durch Destillation von Wein), *Arac* (aus Reis und den Früchten der *Areca-Palme*), *Rum* (aus der Melasse des Zuckerrohres) ihre geschätzten Bouquets eigenthümlichen, bei ihrer Darstellung auftretenden Fuselölen.

Propylalkohole, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{OH}$.

1. Der normale Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$, bildet sich bei der Gährung der Zuckerarten und der Weintrester und kann aus den be-

treffenden Fuselölen durch fractionirte Destillation abgetrennt werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Spec. Gewicht = 0,813 bei 13°. Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid abgetrennt werden (Unterschied von Aethylalkohol). Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$ und schliesslich Propionsäure $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

2. Der Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$, oder secundäre Propylalkohol entsteht am besten durch Reduction von Aceton mit nasirendem Wasserstoff.



Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch seinen Siedepunkt (85° C.). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über:



Butylalkohole, $\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}$.

Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit: der normale Butylalkohol und der Isopropylcarbinol.

Der normale Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{.OH}$, entsteht durch Reduction von Buttersäure mit nasirendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117° siedet. Er löst sich in 12 Volumen Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgetrennt. Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$, und dann in Buttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, über.

Der Isopropylcarbinol, $\text{CH}_3\text{>CH—CH}_2\text{.OH}$, kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fractionirte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei 108—109° siedet. In wässriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CHO}$, dann Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CO}_2\text{H}$.

Amylalkohole, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.OH}$.

Von den 8 möglichen isomeren Amylalkoholen haben für uns nur zwei practische Wichtigkeit und zwar:

1. Isobutylcarbinol, $\text{CH}_3\text{>CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{.OH}$, oder Gährungsamyalkohol, bildet den Hauptbestandtheil des Fuselöles der Kartoffeln und wird aus diesem durch fractionirte Destillation gewonnen. Er ist eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 130° siedet. Die Dämpfe besitzen einen aromatischen, stark zum Husten reizenden Geruch. Eingeathmet wirken sie giftig, erzeugen Kopfschmerz und Schwindel.

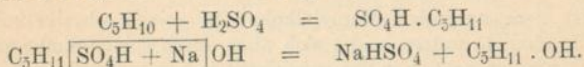
Bei der Oxydation entsteht zuerst Isovaleraldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CHO}$, sodann Isovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

Der Gährungsamyalkohol findet keine arzneiliche Verwendung.

Er dient dagegen zur Darstellung der officinellen (Iso-)Valeriansäure und des Amylnitrits; in der Analyse benutzt man ihn als Auflösungsmittel, namentlich beim Nachweis des Morphins. — Gegen kleine Thiere erweist er sich als ein tödtlich wirkendes Gift; man benutzt ihn daher gegenwärtig vielfach zum Vertilgen von Ungeziefer, z. B. von Blattläusen.

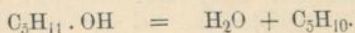
2. Amylenhydrat, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$, tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylcarbinol.

Zur Darstellung wird Amylen C_5H_{10} (s. S. 305) durch Einwirkung von Schwefelsäure in Amylschwefelsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{H}$ übergeführt:



Durch Destillation mit Natronlauge erhält man Natriumsulfat und tertiären Amylalkohol, der zur Entwässerung mit geglühter Potasche behandelt und alsdann destillirt wird.

Farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,815—0,820, siedet bei 99—103°. Löslich in 8 Th. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und fetten Oelen. Erstarrt bei $-12,5^\circ$ zu Krystallen. Zerfällt durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Wasser und Amylen (d. i. Pental).



Prüfung. Ein in 8 Th. nicht klar lösliches Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Amylen). Der Siedepunkt wird durch Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gährungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5%igen wässerigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung vor 10 Minuten nicht entfärben (Gährungsamylalkohol, Aldehyde). Dieselbe 5%ige Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduction zeigen (Aldehyde).

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die höheren Alkohole dieser Reihe sind zum Theil noch recht wenig untersucht; es mögen hier noch Erwähnung finden die folgenden pharmaceutisch wichtigen.

Normaler Octylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$, kommt als Essigsäureäther vor im ätherischen Oel von *Heracleum Sphondylium*, und als Buttersäureäther im Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum*.

Cetylalkohol, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$, kommt als Palmitinsäurecetyläther im Walrat vor und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weisse, feste Masse, die bei 55° schmilzt und unzersetzt destillirt werden kann.

Cerylalkohol, $\text{C}_{22}\text{H}_{45} \cdot \text{OH}$, bildet als Cerotinsäureceryläther das chinesische Wachs und kann aus dem letzteren durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen werden. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 79° schmelzen.

Melissylalkohol, $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$, ist als Palmitinsäuremelissyläther im Bienenwachs ($\mu\acute{\epsilon}\lambda\iota\tau\tau\alpha$ Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit

Kalihydrat dargestellt. Er bildet weisse, krystallinische Massen, die bei 88° schmelzen.

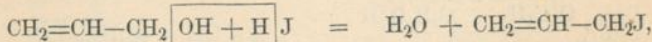
Ungesättigte Alkohole.

Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Practisches Interesse für uns hat nur der Allylkohol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Allylkohol, $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH}$ oder $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$.

Ein Gemenge von 4 Th. Glycerin und 1 Th. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destillirt Allylkohol über, der durch mehrfache Rectification rein erhalten wird (siehe Glycerin).

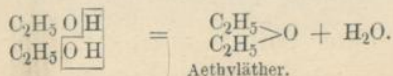
Der Allylkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei 96–97° siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff giebt er Allyljodid,



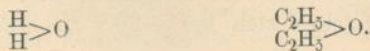
welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation giebt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, „das Acrolein“, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CHO}$, bei weiterer Oxydation Acrylsäure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$.

Aether.

Treten zwei Moleküle eines Alkohols unter Abspaltung eines Moleküles Wasser zusammen, so erhalten wir einen Aether.

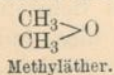


Man kann die Aether nach dieser Bildungsweise daher betrachten als die extramolecularen Anhydride der Alkohole. Ausserdem sieht man sie nach ihrer Zusammensetzung noch an als die Oxyde der Radicale, oder als Wasser, in welchem beide H-Atome durch organische Radicale ersetzt sind.

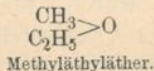


Sind beide Radicale identisch, d. h. beide Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Reste, so ist der Aether ein einfacher, sind dieselben jedoch voneinander verschieden, so heisst er ein gemischter.

Einfacher Aether

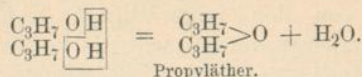


Gemischter Aether

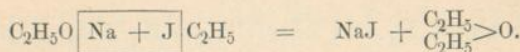


Allgemeine Bildungsweisen.

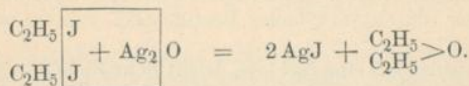
1. Aus den Alkoholen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Chlorzink, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid.



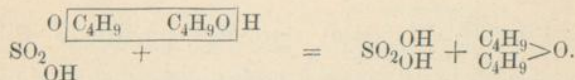
2. Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate (S. 316).



3. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Alkyljodide.



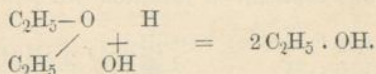
4. Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen.



Butylschwefelsäure. Butylalkohol.

Butyläther.

Alle Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nur wenig lösliche, brennbare Körper. Ihr Siedepunkt liegt bedeutend niedriger als derjenige der betreffenden Alkohole. Durch geeignete Behandlung, schon beim Kochen mit Wasser, leichter noch beim Kochen mit wässriger Kalilauge, zerfallen sie unter Wasseraufnahme wieder in Alkohole.



Dieser Process, durch den ein Aether wieder in Alkohol verwandelt wird, wird Verseifung genannt und spielt in der practischen Chemie eine grosse Rolle.

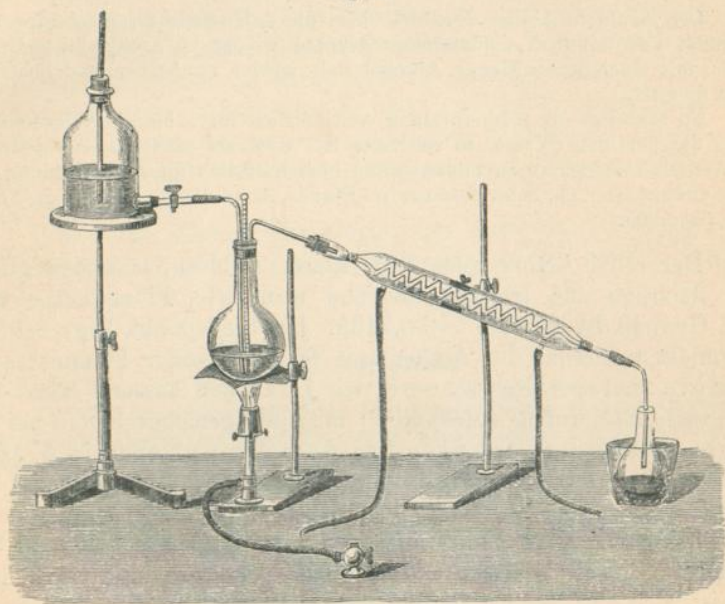
Methyläther, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 > \text{O} \\ \text{CH}_3 > \text{O} \end{array}$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit conc. Schwefelsäure dargestellt und bildet ein ätherisch riechendes Gas, welches sich bei -20° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Aethyläther, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} \end{array}$, *Aether (sulfuricus)*, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit conc. Schwefelsäure gewonnen. Früher hielt man diese Verbindung, weil zu ihrer Darstellung Schwefelsäure benutzt wurde, für ein Derivat des Schwefels und nannte sie demgemäss „Schwefeläther“. Seitdem das Irrige dieser Anschauung erkannt wurde, ist im wissenschaftlichen Verkehr dieser

Name verschwunden; im Laienpublicum dagegen hat er sich noch erhalten.

Darstellung (Fig. 26). Eine Mischung von 9 Th. conc. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol von etwa 90% wird in einem Kolben, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählich erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen ist, lässt man aus einem höher gelegenen Gefäss einen langsamen Strom Alkohol zufließen und regulirt den Zufluss so, dass die Temperatur zwischen 140 und 145° bleibt. — In dem Maasse, wie Alkohol zufließt, findet Bildung von Aether statt, welcher mit dem sich zugleich bildenden Wasser entweicht, in dem *Liebig'schen* Kühler verdichtet wird und sich in der Vorlage sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen

Fig. 26.



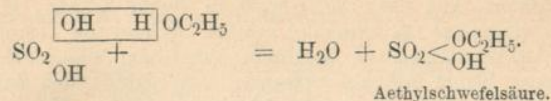
Gefässe zweckmässig construirte von Kupfer und namentlich auch } von Blei benutzt.

Das übergegangene Destillat enthält neben Aether und Wasser noch unveränderten Alkohol und falls die Temperatur über 145° hinausgegangen war, schweflige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entstand. Zur Reinigung schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den grössten Theil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Aetherschicht wird von der wässrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destill. Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium entwässert und schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt.

Ueber die Vorgänge bei der Aetherbildung waren die Ansichten früher verschieden. Gegenwärtig jedoch hat die 1852 von *Williamson* aufgestellte

Theorie fast allgemeine Gültigkeit erlangt. Die Grundgedanken derselben sind nachstehende:

Beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure bildet sich der saure Aether derselben, die Aethylschwefelsäure $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ (s. S. 305 u. 322).



Lässt man zu dieser bei höherer Temperatur (140°) Alkohol zufließen, so wirken beide Körper aufeinander ein unter Bildung von Aether und Schwefelsäure



Der gebildete Aether destillirt über, die regenerirte Schwefelsäure aber verbindet sich mit dem zufließenden Alkohol wieder zu Aethylschwefelsäure, welche mit einer neuen Menge Alkohol sich wieder zu Aether und Schwefelsäure umsetzt.

So schreitet die Aetherbildung continuirlich fort, bis die Schwefelsäure durch das gebildete Wasser so verdünnt ist, dass sie nicht mehr im Stande ist, Aethylschwefelsäure zu bilden; dann hört natürlich die Aetherbildung auf. — Immerhin ist 1 Th. Schwefelsäure im Stande, etwa 10 Th. Alkohol in Aether zu verwandeln.

Der reine Aether bildet eine klare, farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche neutrale Flüssigkeit. Sein spec. Gewicht ist bei 17,5° = 0,7185. Der Siedepunkt liegt bei 35°. Entzündet verbrennt der Aether mit helleuchtender Flamme; seine Dämpfe sind specifisch schwerer wie Luft und äusserst leicht und auf grosse Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Aether die allergrösste Vorsicht am Platze. — Interessant ist das Verhalten des Aethers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Vol. Wasser = 1 Vol. Aether, andererseits aber nehmen 36 Vol. Aether = 1 Vol. Wasser auf. Für eine grosse Reihe von Körpern erweist sich der Aether als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Oele, Harze, Alkaloide. Eine alkoholisch-ätherische Lösung der Schiessbaumwolle ist das in der Pharmacie und Photographie viel gebrauchte Collodium.

Das Arzneibuch hat als „Aether“ den reinen Aethyläther aufgenommen, während frühere Pharmacopöen einen Alkohol und Wasser enthaltenden Aether vom spec. Gewicht 0,723 recipirt hatten.

Prüfung. Das spec. Gewicht sei bei 15° = 0,720, der Siedepunkt liege bei 35°. Ein mit Aether befeuchtetes Stück Fliesspapier darf nach dem Verdunsten des Aethers keinen Geruch zeigen. Derselbe könnte von fuseligen oder aldehydartigen Körpern herrühren. Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einem Glasschälchen hinterbleibende feuchte Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röthen. Eine saure Reaction könnte herrühren von Schwefelsäure oder von Essigsäure. Erstere könnte aus

schwefliger Säure, von der Darstellung herrührend, entstanden sein, letztere durch Einwirkung der Luft auf den Aether bei mangelhafter Aufbewahrung sich gebildet haben. — Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer Stunde nicht gelblich färben (Aldehyde, durch Bildung von Aldehydharz). — 10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen (Gelbfärbung, von ausgeschiedenem Jod herrührend, würde Wasserstoffsperoxyd anzeigen).

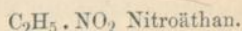
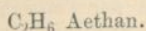
Die Aufbewahrung des Aethers geschieht entweder in starken Flaschen oder in Blechgefäßen, am besten im Keller vor Licht geschützt. Man mache es sich zur Regel, niemals bei Lichte Aether abzufüllen und falls dies nicht zu umgehen ist, befeissige man sich der allergrössten Vorsicht. Ferner fülle man Gefäße mit Aether niemals mehr als zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhaltes an, da schon geringe Temperaturerhöhungen einen bedeutenden Druck in den Gefäßen erzeugen, der unter Umständen zu deren Zertrümmerung führen kann.

Unter dem Einfluss von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Aether verunreinigende Substanzen, welche zum Theil explosiv sind, nämlich: Aethylperoxyd, Wasserstoffsperoxyd und Vinylalkohol.

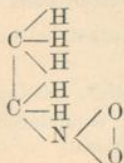
Von den höheren Homologen des Aethyläthers besitzt keiner practisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Nitroderivate.

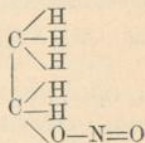
Unter Nitrokörpern verstehen wir Verbindungen, welche entstanden sind aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwerthige Nitrogruppe NO_2 , z. B.



Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung sind die entsprechenden Aether der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich theoretisch dadurch, dass in den Nitroderivaten der Stickstoff direct am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureäthern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.

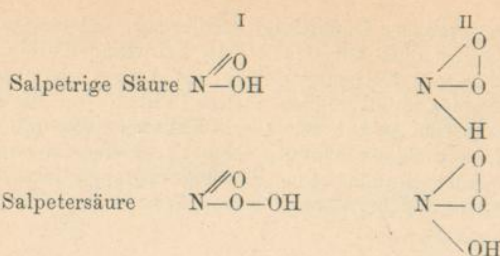


Nitroäthan.



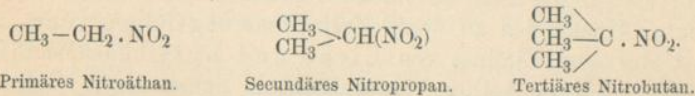
Salpetrigsäureäthyläther.

Bedingt werden diese Verhältnisse dadurch, dass die Salpetersäure und die salpetrige Säure wahrscheinlich selbst in zwei isomeren Modificationen vorkommen, deren Zusammensetzung man sich in entsprechender Weise verdeutlichen kann:



Von den unter I angeführten Säuren lassen sich die Aether der salpetrigen und Salpetersäure ableiten, von den unter II die Nitroverbindungen. Mit Zugrundelegung dieser Schemata erklärt sich die verschiedene Bindung der Nitrokörper und Salpetrigsäureäther sehr gut.

Aehnlich wie bei den Alkoholen unterscheiden wir auch bei den Nitrokörpern primäre, secundäre und tertiäre Derivate, je nachdem die Substitution durch den Nitrorest in einer CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe stattfindet.



Darstellung. Durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe ist die Darstellung der Nitroderivate der Fettreihe nicht möglich, — dagegen werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe auf diese Weise dargestellt —, indessen gelingt die Bildung des ersteren auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide, z. B.



Bemerkenswerth ist es, dass nur das Silbernitrit Nitroproducte giebt, dass bei Einwirkung von Kaliumnitrit Salpetrigsäureäther gebildet werden, eine Thatsache, welche die Annahme zweier isomerer Modificationen der salpetrigen Säure zu stützen geeignet ist.

Die gegenwärtig bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe sind meist Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Wie alle Nitroverbindungen neigen sie beim raschen Erhitzen zum Zerfall unter Explosion. Chemisch charakterisiren sie sich dadurch, dass sie durch Kalilauge nicht zersetzt werden, ferner dadurch, dass die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt wird: sie gehen durch Reduction in Amine über:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt $113\text{—}114^\circ$.

Unterschieden werden können die primären, secundären und tertiären Nitrokörper durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

1. Primäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt:



Dieselben sind an und für sich farblos; ihre Salze dagegen sind dunkelroth gefärbt.

2. Secundäre Nitrokörper geben mit salpetriger Säure Pseudonitrole.



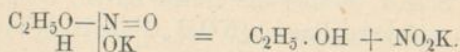
Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos; ihre (alkoholischen oder ätherischen) Lösungen dagegen sind intensiv blau gefärbt.

3. Tertiäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Diese Reactionen sind nicht blos für die Unterscheidung der Nitrokörper wichtig, sie dienen vielmehr auch dazu, die Natur eines vorliegenden Alkohols festzustellen. Man verwandelt denselben in das Jodid, macht aus diesem durch Silbernitrit einen Nitrokörper und lässt auf diesen salpetrige Säure einwirken. Auf diese Weise lassen sich primäre, secundäre und tertiäre Alkohole scharf voneinander unterscheiden.

Von besonderer Wichtigkeit sind ferner gute Unterscheidungsreactionen zwischen den Nitrokörpern und den ihnen isomeren Salpetrigsäureäthern.

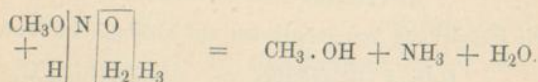
1. Durch Kalihydrat werden Nitrokörper nicht verändert, Salpetrigsäureäther werden durch dies Reagens in Alkohol und salpetrigsaures Kali gespalten.



2. Nascirender Wasserstoff führt Nitrokörper in Amine über:



Salpetrigsäureäther werden hierbei in Ammoniak und Alkohol umgewandelt.

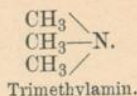


Zu bemerken wäre noch, dass eine Anzahl von Salpetersäureäthern, welche von bedeutender practischer Wichtigkeit sind, fälschlich mit dem Namen von Nitroverbindungen belegt werden, z. B. Nitroglycerin, Nitrocellulose, Nitromannit etc.; diese werden später Erledigung finden.

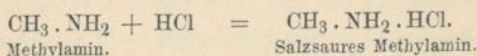
Amine oder organische Basen.

Mit diesen Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom unorganischen Ammoniak NH_3 in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere H-Atome desselben durch organische Radicale ersetzt sind. — Man theilt sie ein in: primäre, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radical ersetzt ist, die mithin die einwerthige Gruppe $-\text{NH}_2$ enthalten. Man nennt diese daher auch Aminbasen, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ Methylamin, secundäre, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radicale ersetzt sind, die daher den zweiwerthigen (Imid-)Rest $=\text{NH}$ enthalten, dieselben heissen aus diesem Grunde

auch Imidbasen, z. B. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{NH}$ Dimethylamin, endlich tertiäre oder Nitrilbasen, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind, z. B.



Der Character des Ammoniäks ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften, ihre wässrigen Lösungen geben meist dieselben Reactionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid schwer lösliche und gut krystallisirende Doppelsalze. Dieselbe Uebereinstimmung mit dem unorganischen Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch directe Addition derselben zu Säuren vor sich, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen (KOH, Ba[OH]₂) wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, dass sie brennbar sind, dass ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

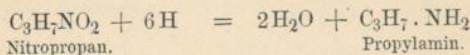
Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, z. B.



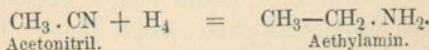
Da aber diese Reaction nur sehr langsam verläuft, also meist neben schon gebildeten Aminen noch unzersetztes Jodalkyl vorhanden ist, so bilden sich zugleich primäre, secundäre und tertiäre Basen.

2. Durch Reduction der Nitrokörper mit nascirendem Wasserstoff, z. B.

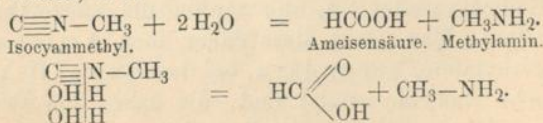


Hierbei werden nur primäre Basen erhalten.

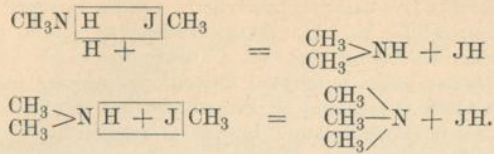
3. Aus den Säurenitrilen durch Addition von nascirendem Wasserstoff, z. B.



4. Aus den Isonitrilen (Aethern der Isocyanwasserstoffsäure) durch Einwirkung von Wasser, z. B.



Die secundären und tertiären Basen entstehen aus den primären durch Einwirkung von Jodalkylen, z. B.



Die Körperklasse der organischen Basen ist durchaus geeignet, das lebhafteste Interesse auch der jüngeren Pharmaceuten zu erwecken, um so mehr, als gerade die wichtigsten der Heilmittel, die Alkaloïde, zu derselben gezählt werden müssen. Ist die Zusammensetzung der letzteren in den meisten Fällen auch noch nicht aufgeklärt und auch etwas complicirter als die der nachstehend zu besprechenden, so sind doch gerade die nachfolgenden einfachen Beispiele geeignet, das Verständniss für die späteren complicirteren Fälle anzubahnen.

Primäre Amine.

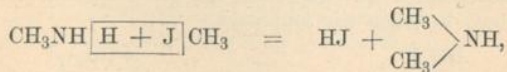
Methylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsproduct bei der Destillation vieler organischer Basen, z. B. Coffein, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das bei 0° flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Vol. Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.



Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, ist eine farblose, bei 18° siedende Flüssigkeit von analogen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine ausserordentlich starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kalihydrat) aus seinen Verbindungen.

Secundäre Amine.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin



ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+8^\circ$ zu einer Flüssigkeit condensirt werden.

Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, ist eine in Wasser lösliche, bei 57° siedende Flüssigkeit.

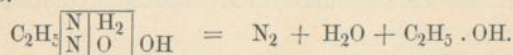
Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, hat auch für den Pharmaceuten practisches Interesse. Es findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha* und im

Secale cornutum, ferner in der Häringslake. Es entsteht ausserdem bei der trocknen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandtheil des *Dippel'schen* Thieröles (*Ol. animale aethereum*). Grosse Mengen werden gegenwärtig als Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 9° siedende, stark nach Häringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* — Propylamin hat die Formel $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ und ist mit Trimethylamin isomer — arzneiliche Verwendung fand. Gegenwärtig werden bedeutende Mengen von Trimethylamin zur Darstellung von Potasche aus Kaliumchlorid nach dem *Solway'schen* Verfahren verbraucht.

Gemeinsam haben alle primären, secundären und tertiären Amine das, dass sie aus ihren Salzen durch stärkere Basen, z. B. Kalihydrat, in Freiheit gesetzt werden können. Sie unterscheiden sich dagegen leicht durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure:

Primäre Amine und salpetrige Säure geben Stickstoff, Wasser und Alkohole, z. B.



Secundäre Amine werden durch salpetrige Säure in Nitrosamine umgewandelt, z. B.



Tertiäre Amine werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

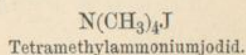
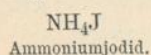
Zur Gruppe der tertiären Amine gehören übrigens die wichtigsten der natürlich vorkommenden Alkaloide, wie Chinin, Morphin, Strychnin.

Ammoniumbasen.

Die tertiären Amine haben die Eigenschaft, Alkyljodide aufzunehmen und mit ihnen krystallisirende Verbindungen zu geben, z. B.

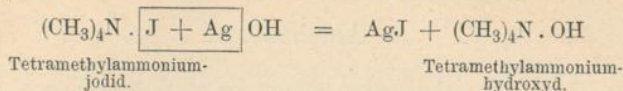


Diese Verbindungen sind von einigen Chemikern als blosse Anlagerungen, von anderen als feste atomistische Verbindungen bezeichnet worden, was für uns übrigens nebensächlich ist. Schreiben wir die obenstehende aber in etwas anderer Anordnung, so sehen wir sehr bald,

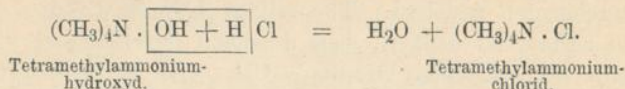


dass wir sie vom unorganischen Ammoniumjodid durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit organischen Radicalen — hier mit CH_3 -Gruppen — ableiten können. Wegen dieser Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und wegen ihres ganzen Verhaltens hat man diese Verbindungen organische Ammoniumverbindungen genannt. Sie bilden sich aus den tertiären Aminen durch Addition von Jodalkylen und entstehen z. B. stets zugleich mit primären, secundären und tertiären Aminen bei Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak. Sie unterscheiden sich von den Aminen aber dadurch, dass ihre Salze durch Kalihydrat nicht zerlegt werden, und können auf diese Weise leicht isolirt werden. Lässt man jedoch auf die organischen Ammo-

niumjodide feuchtes Silberoxyd¹⁾ einwirken, so entstehen neue, dem wässerigen Ammoniak $\text{NH}_4.\text{OH}$ entsprechende Basen von ähnlichen Eigenschaften wie Kalihydrat,

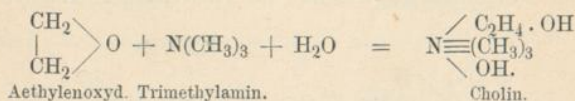


Diese bilden mit Säuren Salze unter Wasserabspaltung.



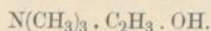
Von physiologisch wichtigen Basen, welche zu dieser Gruppe gehören, sind folgende anzuführen:

Cholin, $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2$, zuerst in der Galle aufgefunden, später als Zersetzungsproduct des im Thier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Lecithins erkannt; ist identisch mit dem sog. „Amanitin“ aus dem Fliegenschwamme (*Agaricus muscarius*). Farblose, stark basische Masse, welche gut krystallisirende Salze bildet. Synthetisch kann es erhalten werden durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Trimethylamin:



Es ist daher als „Trimethyl-Oxyäthylammoniumhydroxyd“ aufzufassen. Es ist ungiftig, geht aber durch Wasserabspaltung in das giftige Neurin über.

Neurin, $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin, ferner neben Neuridin bei der Fäulniß von Fleisch. Nach der synthetischen Darstellung ist es Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd.



Ist intensiv giftig.

Neuridin, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$, entsteht neben Neurin bei der Fäulniß des Fleisches und ist ungiftig. Isomer mit Cadaverin.

Spermin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, vielleicht $\text{C}_2\text{H}_4.\text{NH}$, bildet, an Phosphorsäure gebunden, einen Bestandtheil des menschlichen bzw. thierischen Sperma. Soll anregend auf den Geschlechtstrieb wirken (*Brown-Séguard*).

Putrescin, $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)_2$ = Tetramethylendiamin, ist in den Producten der Fäulniß von Eiweiß und Fleisch enthalten. Nicht giftig.

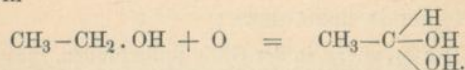
Cadaverin, $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2$ = Pentamethylendiamin, bildet sich neben dem vorigen bei der Fäulniß von Fleisch oder Eiweiß und ist ungiftig. Isomer mit Neuridin!

¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des sonst nicht bekannten Silberhydroxydes AgOH an.

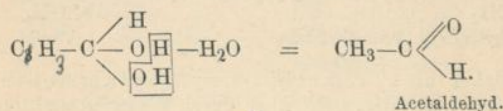
Oxydationsproducte der Alkohole.

Aldehyde.

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsproducte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol giebt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, dass die noch freien Wasserstoffatome der primär alkoholischen Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaction nur auf ein H-Atom



Da indessen an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O -Abspaltung ein und wir erhalten eine Verbindung, welche die einwerthige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ enthält.



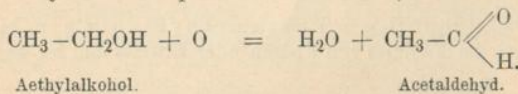
Der einwerthige Rest $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ oder der Aldehydrest ist für

diese Körperklasse characteristisch und jede Verbindung, welche diesen Rest enthält, muss für einen Aldehyd angesprochen werden.

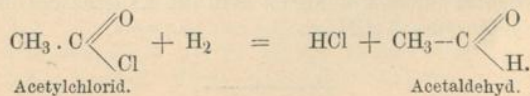
Practisch wird die Oxydation in der Weise ausgeführt, dass man die Alkohole mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die flüchtigen Oxydationsproducte destilliren über, während Chromkaliumalaun im Rückstand bleibt. Man kann aber als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganat, oder ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure anwenden.

Allgemeine Bildungsweisen.

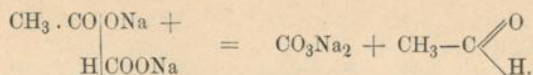
1. Durch Oxydation der primären Alkohole, z. B.



2. Durch Reduction der Säurechloride mit nascirendem Wasserstoff, z. B.



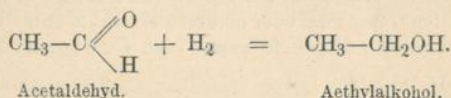
3. Durch Destillation fettsaurer Salze mit Ameisensaurem Salze, z. B.



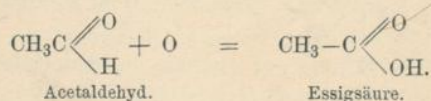
Alle Aldehyde sind Reductionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und dabei selbst sich zu Säuren zu oxydiren. Sie reduciren daher Silbersalze zu metall. Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie characterisirt durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms andere Körper zu addiren.

Allgemeine Reactionen der Aldehyde.

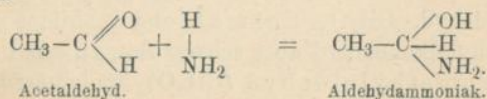
1. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt.



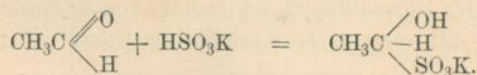
2. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydirt.



3. Sie addiren leicht Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken.

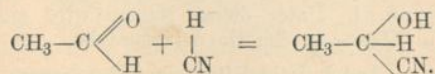


4. Sie addiren saure schwefligsaure Alkalien und geben mit ihnen gut krystallisirende Verbindungen.

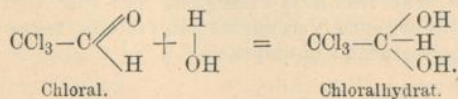


Diese Reaction ist deshalb von grosser Wichtigkeit, weil man aus den Bisulfitverbindungen durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung die Aldehyde rein darstellen kann.

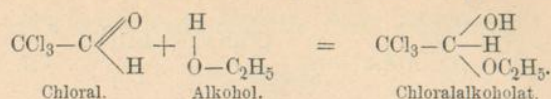
5. Sie geben durch Addition von Blausäure die Aldehydcyanhydrate, z. B.



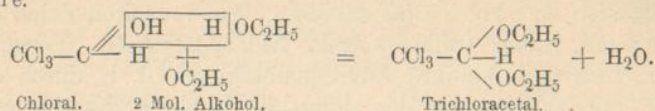
6. Sie nehmen Wasser auf und geben die Aldehydhydrate, z. B.



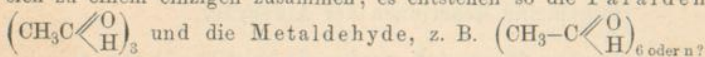
7. Sie addiren 1 Mol. Alkohol und geben die Aldehydalkoholate, z. B.



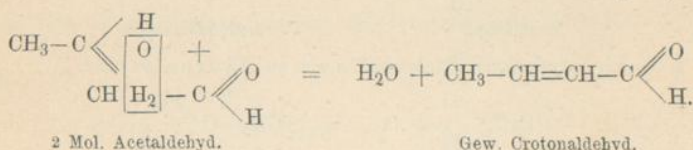
Durch Aufnahme von 2 Molekülen Alkohol entstehen unter H_2O -Austritt die Acetale.



Ferner haben die Aldehyde die Neigung, sich zu polymerisiren, d. h. ihr Molekül zu vervielfältigen. Drei, sechs oder mehr Moleküle lagern sich zu einem einzigen zusammen; es entstehen so die Paraldehyde, z. B.



Endlich neigen die Aldehyde zur Condensation, d. h. unter dem Einflusse gewisser Agentien treten zwei oder mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung zusammen. Die erhaltenen Producte nennt man Crotonaldehyde, z. B.



Methylaldehyd, CH_2O , Formaldehyd, bildet sich bei Oxydation des Methylalkohols, ist aber schwer rein zu erhalten, da er sich sofort zu Paramethylaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$ polymerisirt. Letzterer ist eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, bei 152° schmelzende, krystallinische Masse. Durch Oxydation geht sie in Ameisensäure über. Der Formaldehyd ist deshalb von bedeutendem Interesse, weil man in ihm das erste Assimilationsproduct der Pflanzen vermuthet.

CH_2O
Formaldehyd.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
Traubenzucker.

In der That ist es auch gelungen, durch Condensation von Formaldehyd Zuckerarten (sog. Formose) darzustellen.

Formalin, Formol. Unter diesem Namen wird eine 40%ige Lösung des Formaldehyds in Wasser in den Handel gebracht.

Darstellung. Durch Ueberleiten eines Gemisches von Methylalkohol-Dampf und Luft über glühendes Platin oder glühende Coke.

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,080—1,088 bei 18°C . Beim freiwilligen Verdunsten hinterbleibt festes Paraformaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$. Wirkt hervorragend antiseptisch.

Aufbewahrung: Vorsichtig.

Aethylaldehyd, C_2H_4O . = $CH_3-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$, Acetaldehyd, oder

schlechthin Aldehyd, bildet sich bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. In reinem Zustande gewinnt man ihn aus der Bisulfitverbindung durch Destillation mit Sodalösung. Grosse Mengen technischen Aldehydes bekommt man aus dem Vorlauf bei der Spiritusfabrikation (s. diese).

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21° . Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure CH_3COOH über. Der niedrige Siedepunkt des Aldehydes hat ihn zur Herstellung einer Spielerei geeignet erscheinen lassen. — Die sog. Liebesbarometer sind mit rothgefärbtem technischem Aldehyd gefüllt, welcher schon durch die Bluttemperatur ins Sieden geräth.

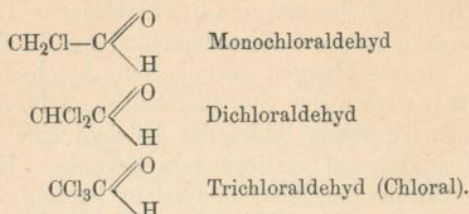
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$. Lässt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er sein Molekül und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reactionsgemisch unter 0° abgekühlt. Der Paraldehyd erstarrt krystallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $+10^\circ$ erstarrt, bei $+123-125^\circ$ siedet. Spec. Gewicht = 0,998. (Wichtig für die Frage der Reinheit.) Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 8 Th. Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydirt er sich allmählig zu Essigsäure, reagirt also bei mangelhafter Aufbewahrung stets sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd über. Paraldehyd findet gegenwärtig als Schlafmittel Verwendung. Die Dosis für Erwachsene ist zwischen 3—10 g.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 10) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 ccm Paraldehyd enthalte nur so viel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht.

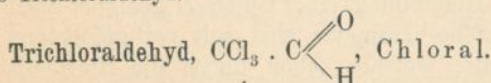
Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_n$ entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf unter 0° abgekühlten Aldehyd. Er bildet krystallinische weisse Massen und geht bei hohem Erhitzen wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die ausserhalb der Aldehydgruppe $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$ stehenden Wasserstoffatome des Aldehyds können durch Halogene, beispielsweise Chlor, ersetzt werden; wir erhalten so die Verbindungen

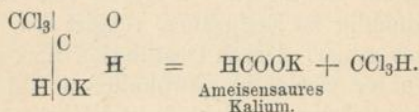


Die wichtigste von diesen ist die letzte, der unter dem Namen Chloral bekannte Trichloraldehyd.



Darstellung. In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trocknes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbiert wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen die Chloreinleitung fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigen Salzsäure Chlor entweicht. Das Reactionproduct besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorproducten, z. B. gechlorten Acetalen, Aethylidenchlorid. Man destillirt es mit dem dreifachen Gewicht conc. Schwefelsäure, wobei bei 94° das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, heftig zu Thränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure CCl_3COOH über, bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in ein festes Polymeres $(\text{CCl}_3\text{CHO})_x$, „die porzellanartige Modification“, welches beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch ätzende Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform gespalten, worauf eine Darstellungsweise sehr reinen Chloroforms (*Chloroformium e Chloralo*) beruht.



Bringt man das Chloral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $\text{CCl}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$), so verbindet es sich mit diesem zu der „Chloralhydrat“ genannten Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man diese in Form harter, haltbarer Krystalle, die bei 58° schmelzen.

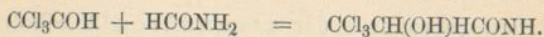
Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlafferregende Wirkung dieses Präparates und ermittelte zugleich die angeführten Bedingungen zur ergiebigen Darstellung des Chlorals, welches bis dahin nur in minimalen Quantitäten erhalten worden war.

Dasselbe bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von eigenthümlichem, bitterlich bren-

nendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, auch in 5 Th. kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Theile Chloralhydrat und Campher, am besten unter Erwärmen, zusammen, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, die bisweilen unter dem Namen Chloralcampherliniment verordnet wird. Beim Erwärmen des Chlorhydrates mit Natronlauge wird es in Chloroform gespalten. Nach dem Absetzen muss sowohl das Chloroform wie die darüber stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheinen.

Prüfung. Eine 10%ige spirituöse Lösung von Chloralhydrat darf blaues Lackmuspapier erst nach dem Abtrocknen röthen (Trichloressigsäure) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nur schwach getrübt werden (Salzsäure, die als Zersetzungsproduct des Chlorals auftritt). — Werden Chloralhydratkrystalle auf einem Platinblech erhitzt, so müssen sie, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln, sich verflüchtigen (Chloralalkoholat entzündet sich und brennt mit gelber Flamme).

Chloralum formamidatum, Chloralformamid, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCONH}_2$. Zur Darstellung mischt man 148 Th. wasserfreies Chloral mit 45 Th. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu festem Chloralformamid, welches aus Wasser von 60° umkrystallisirt wird.



Farblose Krystalle, bei $114-115^\circ$ schmelzend, in 20 Th. Wasser oder 1,5 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung wird, erhitzt, in Chloral und Formamid gespalten. Es reagirt neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat).

Chloralum cyanhydratum, Chloralcyanhydrat (oder -hydrin), $\text{CCl}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CN}$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu wasserfreiem Chloral gewonnen und als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Butylchloralum hydratum, $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Butylchloralhydrat, Trichlorbutylaldehydhydrat, fälschlich „Crotonchloralhydrat“ genannt, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, gewürzig riechende Krystalle, in Wasser schwer, leichter in Glycerin löslich. Wird als Anästheticum und Hypnoticum benutzt.

Die höheren Homologen des Aldehyds: Propylaldehyd $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COH}$, Butylaldehyde $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{COH}$, Amylaldehyde $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$ u. s. w. haben für uns practisches Interesse nicht.

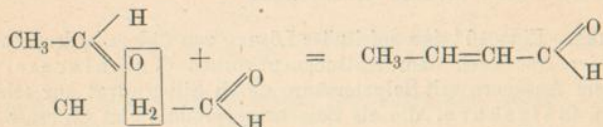
Aldehyde ungesättigter Alkohole.

Allylaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COH}$, oder Acrolein, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Oele. Der unangenehme, zu Thränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette, auch bei der Bereitung des *Empl. fuscum* auftritt, rührt von gebildetem Acrolein her. Zur Darstellung

erhitzt man 1 Th. Glycerin mit 2 Th. Kaliumbisulfat und rectificirt das Destillat nochmals über Bleioxyd (s. bei Glycerin).

Das Acrolein ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Acrylsäure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reducirt.

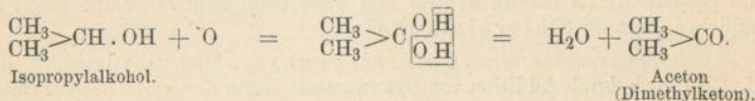
Crotonaldehyd, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink auf Aldehyd beim Erhitzen.



Er ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die durch Oxydation in Crotonsäure $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ übergeht.

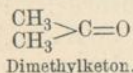
Ketone

sind die Oxydationsproducte der secundären Alkohole; das einfachste Keton wird sich vom einfachsten secundären Alkohol herleiten. Dies ist der secundäre oder der Isopropylalkohol.

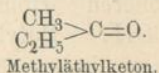


Characteristisch für die Ketone ist die zweiwerthige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$. In den Ketonen sind die beiden noch freien Affinitäten dieser Gruppe durch Radicale gesättigt. Sind die letzteren identisch, also z. B. beide Methyl- oder beide Aethyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

Normales Keton.



Gemischtes Keton.

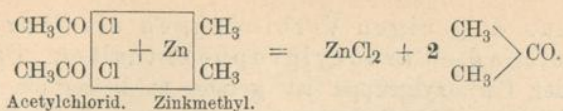


Allgemeine Bildungsweisen.

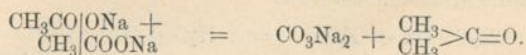
1. Durch Oxydation secundärer Alkohole.



2. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen, z. B.

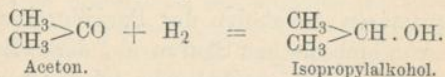


3. Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren.

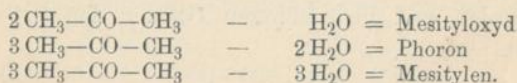


Die Ketone sind keine Reductionsmittel, können auch nicht ohne Zerfall des Moleküls weiter oxydirt werden. Sie haben ferner keine besondere Neigung sich zu polymerisiren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht condensiren. Von practischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

Dimethylketon, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, Aceton, wird durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von Natriumacetat erhalten. Practisch wird es gewonnen als Nebenproduct bei der trocknen Destillation des Holzes. In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reducirt.



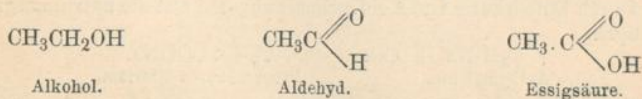
Durch Einfluss wasserentziehender Mittel condensirt sich das Aceton leicht und zwar in verschiedenen Verhältnissen.



Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaction ein Uebergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette; eine Lösung von Schiessbaumwolle in Aceton heisst „Acetoncollodium“.

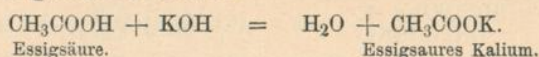
Einbasische Säuren.

Die Säuren sind die letzten Oxydationsproducte der primären Alkohole und jedem primären Alkohol entspricht eine Säure

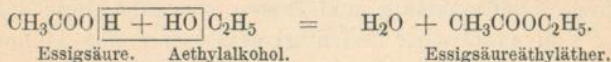


Sie characterisiren sich durch das Vorhandensein der einwerthigen Carboxylgruppe —COOH . In der organischen Chemie

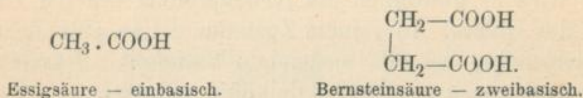
werden nur diejenigen Verbindungen als Säuren angesehen, welche die Carboxylgruppe enthalten. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist gerade so beweglich und kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden, wie die Wasserstoffatome der unorganischen Säuren:



Aber es kann auch durch organische Reste ersetzt werden; die dabei resultirenden Verbindungen werden Säureäther oder Ester genannt.



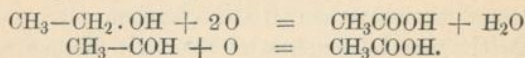
Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Darnach ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure dagegen zweibasisch:



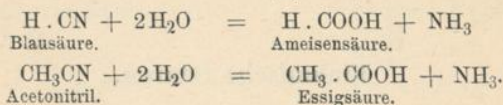
Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Oelen aufgefunden wurden und ihre höheren Glieder den Fetten äusserlich ähnlich sehen.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.

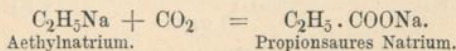


2. Durch Erhitzen der Säurenitrile (Cyanide) mit Wasser.

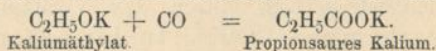


Die Cyangruppe geht beim Erhitzen mit Wasser stets in die Carboxylgruppe über.

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die natriumorganischen Verbindungen.



4. Durch Erhitzen der Kaliumalkoholate mit Kohlenoxyd unter Druck.



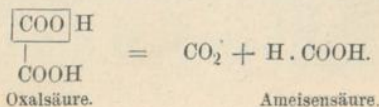
Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

Ameisensäure	$H \cdot CO_2H$		
Essigsäure	$CH_3 \cdot CO_2H$		
Propionsäure	$C_2H_5 \cdot CO_2H$		
Buttersäuren	$C_3H_7 \cdot CO_2H$		
Valeriansäuren	$C_4H_9 \cdot CO_2H$		
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$

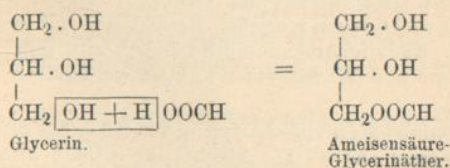
Ameisensäure, CH_2O_2 ; $H \cdot COOH$, *Acidum formicicum*, kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, in den Brennhaaren der Nesseln, in den Nadeln der Coniferen. Früher wurde sie durch Destillation von Ameisen mit Wasser gewonnen, gegenwärtig stellt man sie künstlich durch Destillation von Oxalsäure mit Glycerin dar.

Man erhitzt gleiche Theile krystallisirter Oxalsäure und Glycerin mit $\frac{1}{10}$ Theil Wasser auf 110° , bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Hierauf lässt man erkalten, setzt heisses Wasser hinzu und destillirt ab, so lange noch bei 110° etwas übergeht. Das Destillat enthält wässrige Ameisensäure, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, dass man durch Zusatz von Bleicarbonat das schwerlösliche ameisen-saure Blei darstellt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestillirt. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benutzen.

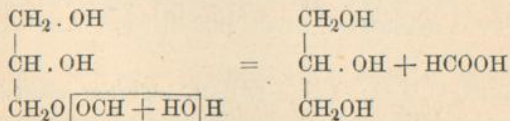
Vorgang. Unter dem Einfluss des Glycerins zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; letztere verbindet sich mit dem Glycerin zu



Ameisensäure-Glycerinäther, welcher durch Wasser wieder in Glycerin und



in Ameisensäure gespalten wird.



Die reine wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet. Auf die Haut gebracht erzeugt sie Blasen. Bei 0° erstarrt sie zu Krystallen. Als

einbasische Säure giebt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden Formiate genannt, z. B. Kaliumformiat $\text{H}-\text{COOK}$, Natriumformiat $\text{H}-\text{COONa}$. Wichtig ist das schwerlösliche Bleiformiat $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$.

Von ihren chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, dass die Ameisensäure, namentlich unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, zum Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser neigt.



Sie ist aus diesem Grunde ein Reductionsmittel, denn das freiwerdende Kohlenoxyd hat die Tendenz Sauerstoff aufzunehmen und in CO_2 überzugehen. Quecksilber- und Silbersalze werden durch Ameisensäure beim Erhitzen zu den betreffenden Metallen reducirt.

Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24—25 %ige wässrige Lösung von Ameisensäure recipirt. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem — Geruch und sehr saurem Geschmack. Spec. Gewicht 1,060—1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung giebt sie einen reichlichen weissen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt, so soll aus dem klaren, Quecksilberformiat enthaltenden Filtrat beim Erhitzen graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung sich abscheiden. (Identität.)

Prüfung. 5 ccm Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung verbrauchen, was einem Gehalt von 24 bis 25 % wasserfreier Säure entspricht. — Die mit 5 Th. Wasser verdünnte Säure soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure) und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak weder durch Chlorcalciumlösung (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle, namentlich Blei). — Wird 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelben Quecksilberoxydes 5 Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so darf das Filtrat nicht sauer reagiren. Bezieht sich auf eine Verunreinigung mit Essigsäure. Nur die Ameisensäure nämlich wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert.

Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 Th. der officinellen Ameisensäure in 13 Th. Wasser und 35 Th. Alkohol; er enthält also 1 % wasserfreie Ameisensäure und giebt im Uebrigen alle, für diese charakteristischen Reactionen. Spec. Gewicht = 0,894—0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthyläther etwas zurück.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; CH_3-COOH , *Acidum aceticum*, bildet sich stets bei der Oxydation des Aethylalkohols. Practisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Essigsäuregährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, 2. durch die sog. Schnellessigfabrikation, 3. aus den Producten der trocknen Destillation des Holzes.

1. Durch Essigsäuregährung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Branntwein, Wein, Fruchtsäfte werden bei 20–30° der Luft ausgesetzt. Es tritt Essigsäuregährung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidii acetici* veranlasst wird. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird wohl ausnahmslos direct als Speiseessig consumirt. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Aepfel-essig, Bieressig, Himbeeressig u. s. w.

2. Schnelllessigfabrikation. Etwa 3 m hohe und 1,5 m breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens die Abflussöffnung T. Oberhalb derselben sind kreisförmig in das Fass eine Anzahl von Luftlöchern e gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspähne aufliegen, mit denen das Fass bis zu B gefüllt wird. B ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenenden c, die nach unten hin frei herunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel B sind ausserdem noch einige grössere Oeffnungen, durch welche Glasröhren D hindurchgehen. Das ganze Fass ist mit dem übergreifenden Deckel A geschlossen und heisst Gradirfass oder Essigbildner (Fig. 27).

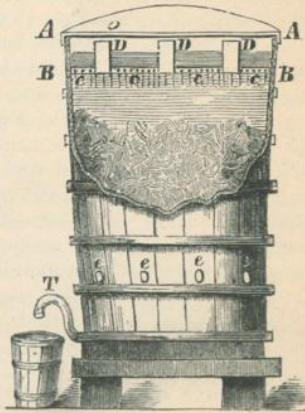
Um in diesen Essigbildnern Essig zu fabriciren, wird das ganze Fass sammt den Holzspähnen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, dann giesst man alle halbe Stunden etwa 4–5 l Essiggut, d. h. ein Gemisch aus 1 Th. Spiritus, 5 Th. Wasser und 2 Th. Essig oberhalb des Deckels B auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° haben muss, sickert an den Bindfadenenden herunter, wird von den Holzspähnen in sehr feiner Vertheilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern e einströmenden und durch die Glasröhren D wieder entweichenden Luft eine möglichst grosse Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählig in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr T abfließt. Die aus dem ersten Fass erhaltenen Producte passiren ein zweites und drittes Fass, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist.

Es ist übrigens noch nicht aufgeklärt, ob bei diesem Process lediglich der Sauerstoff der Luft thätig ist, oder ob nicht auch zugleich Mikroorganismen mitwirken.

Auch die so erhaltene Essigsäure wird wohl ausschliesslich als Speiseessig zu Genusszwecken verwendet.

3. Durch trockene Destillation des Holzes. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren und zwar entweder in sog. Meilern, wenn man die Gewinnung einer möglichst lockeren Kohle im Auge hat, oder in eisernen Retorten, wenn es sich in erster Linie um die flüchtigen Producte handelt. In letzterem Falle bleibt in den Retorten eine derbere Kohle zurück. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillationsproducte kann man in drei Hauptgruppen eintheilen. Von den vielen, bei der Destillation des Holzes sich bildenden Verbindungen sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden.

Fig. 27.



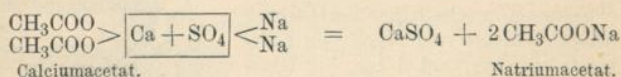
Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Producte.

Gasförmige.	Flüssige.	Theerartige.
Wasserstoff . . H ₂	Essigsäure . . C ₂ H ₄ O ₂	Benzol . . C ₆ H ₆
Ammoniak . . NH ₃	Methylalkohol CH ₄ O	Toluol . . C ₇ H ₈
Methan . . . CH ₄	Aceton . . . (CH ₃) ₂ CO	Xylol . . C ₈ H ₁₀
Aethylen . . C ₂ H ₄		Naphthalin C ₁₀ H ₈
Acetylen . . C ₂ H ₂		Phenol . . C ₆ H ₅ .OH
Kohlenoxyd . CO		Kresol . . C ₇ H ₇ .OH
Kohlensäure . CO ₂		Guajacol . C ₆ H ₄ OCH ₃ OH

Selbstverständlich ist die Scheidung in der Praxis keine ganz scharfe, vielmehr enthält eine Gruppe stets geringe Mengen von Substanzen, die in die beiden anderen Gruppen gehören. — Die gasförmigen Producte werden in ihrer Gesamtheit als Leucht- oder Heizgas verwendet.

Die flüssigen Antheile kommen unter dem Namen Holzessig zur Verarbeitung und in den Handel; sie enthalten stets mehr oder weniger der theerartigen Producte aufgelöst und sind daher braun gefärbt.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holzessig zunächst mit Aetzkalk neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat, im Rückstand bleibt essigsaurer Kalk. Derselbe wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Theil der theerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit schwefelsaurem Natrium umgesetzt. Es bilden sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat,



welches durch Eindampfen als röthlich gefärbtes Salz, Rothsatz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260°. Dadurch wird es nicht bloß wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen (Phenole etc.), die aus dem Theer herstammen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst Acetonbildung eintritt, die nicht bloß Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rothsatz kein Chlornatrium, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direct mit Schwefelsäure destillirt werden; im anderen Falle muss es



vorher umkrystallisirt und dann natürlich nochmals entwässert werden. — Die Destillation geschieht aus einer gläsernen Retorte mit vorgelegtem *Liebig'schen* Kühler. Durch das Aufgiessen der conc. Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, dass Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Reaction zu Ende. In der Praxis nimmt man etwas mehr Schwefelsäure als theoretisch nöthig wäre, nämlich auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Mol. Natriumacetat + 1 Mol. Schwefelsäure), um die Reaction bei niedriger Temperatur auszuführen und so einer Verunreinigung des Destillates mit schwefliger Säure vorzubeugen.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niederer Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher Eisessig), welche bei $+17^{\circ}$ schmilzt. Sie hat das spec. Gewicht 1,063 bei 18° und siedet bei 118° .

Acid. aceticum des Arzneibuches enthält 96 % wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss klar mischt. Sie siedet bei etwa 117° , ihr spec. Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, *Acid. acetic. glaciale*, und ist durch ein besonderes Lösungsvermögen ausgezeichnet. So löst sie z. B. ätherische Oele und viele organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen ungemein schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Prüfung. Der Gehalt einer Essigsäure kann durch das spec. Gewicht nicht ermittelt werden, da in Folge eigenthümlicher Hydratbildungen eine Säure von 54 % Gehalt genau dasselbe spezifische Gewicht zeigt wie eine von 96 %. Das Arzneibuch lässt ihn durch Titriren mit volumetrischer Kaliumhydratlösung feststellen. 5 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 9 Th. Wasser sollen nicht weniger als 8 ccm der volumetrischen Kalilösung verbrauchen, was einem Gehalt von 96 % entspricht. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so darf die Färbung vor Ablauf von 10 Minuten nicht verschwinden (empyreumatische Substanzen). — Die mit 20 Th. Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zink) verändert werden. 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt, darf im Verlaufe einer Stunde keine Braunfärbung zeigen (Arsen).

Acidum aceticum dilutum enthält 30 % wasserfreier Essigsäure; 5 ccm sollen nicht weniger als 26 ccm volumetrischer Kaliumhydratlösung zur Neutralisation verbrauchen. Spec. Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt wie unter *Acid. aceticum* angegeben.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen nach dem Verfahren der Schnelllessigfabrikation dargestellten, 6 % Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen. — Derselbe ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigenthümlich stechenden Geruch der Essigsäure.

Prüfung. Der Essig sei klar. Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen (*Anguilulae aceti*) bedingt sein. Durch Schwefelwasserstoff werde er nicht verändert (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der volumetrischen Silbernitratlösung gemischt, so darf das Filtrat weder Schwefelsäure, noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Brunnenwasser. — Wird auf ein Gemisch 2 ccm reiner Schwefelsäure

und 2 ccm Essig vorsichtig 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so darf an der Berührungsfläche keine braune Zone sich bilden, Salpetersäure, die gleichfalls durch das zur Darstellung verwendete Brunnenwasser hineingelangt sein kann. — 100 g Essig dürfen höchstens 1,5 g Verdampfungsrückstand hinterlassen. Derselbe darf keinen scharfen Geschmack besitzen (Pfeffer oder sonstige Gewürze) und muss beim Verbrennen eine alkalisch reagierende Asche geben. Neutrale oder saure Reaction würden auf Anwesenheit von Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure schliessen lassen. — 100 ccm Essig sollen zur Neutralisation 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung erfordern, der Essig soll also 6% Essigsäure enthalten (s. Maassanalyse).

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzessig, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol und die unter den theerartigen Producten aufgeführten Substanzen, namentlich Phenole. Er ist eine braune, zugleich nach Theer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihm theerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Holzessig werde durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bzw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzessig enthalte mindestens 6% Essigsäure; 10 ccm also sollen nach Zusatz von 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung nicht alkalisch reagiren (s. Maassanalyse).

Acetum pyrolignosum rectificatum, rectificirter Holzessig, wird durch Rectification des vorhergehenden aus gläsernen Retorten gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, theerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage mindestens 4,5% (s. Maassanalyse). 10 ccm gereinigter Holzessig müssen 100 ccm Kaliumpermanganatlösung nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure sofort entfärben (Beweis, dass ein brenzlicher Stoffe enthaltender Essig vorliegt).

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, CH_3COOK , *Kalium aceticum*, wird durch Sättigen von Kaliumbicarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade erhalten. Es ist ein weisses, glänzendes, an der Luft schnell zerfliessendes Salz von schwach alkalischer Reaction, das in 0,36 Th. Wasser und in 1,4 Th. Weingeist löslich ist. Die wässrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine dunkelrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat) und giebt mit Weinsäure im Ueberschuss versetzt einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung werde durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Zink) nicht verändert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bleibe sie auf Zusatz von Baryumnitrat klar (Abwesenheit von Schwefel-

säure); auf Zusatz von Silbernitrat darf nur geringe Trübung entstehen, es sind also nur Spuren von Chloriden zulässig. 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rothfärbung = Kupfer).

Liquor Kali acetic. In 50 Th. Acid. acetic. dil. werden allmählig 24 Th. Kaliumbicarbonat eingetragen. Die erhaltene Lösung wird, um die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit Kaliumbicarbonat neutralisirt und nach dem Erkalten mit Wasser so weit verdünnt, dass das spec. Gewicht 1,176—1,180 beträgt. 3 Th. enthalten 1 Th. trockenes Kaliumacetat. Prüfung wie unter Kalium aceticum.

Liquor Ammonii acetic. 5 Th. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 Th. Acid. acetic. dil. gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und nach dem Filtriren mit so viel Wasser verdünnt, dass das spec. Gewicht = 1,032—1,034 ist. 100 Th. enthalten 15 Th. Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Prüfung auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor wie unter Kaliumacetat.

Liquor Ferri acetic. Ein Gemisch von 5 Th. Liq. Ferri sesquichlor. und 25 Th. Wasser wird in eine Lösung von 5 Th. Liquor Ammon. caust. und 100 Th. Wasser unter Umrühren allmählig eingegossen. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird erst durch Decanthiren, dann auf einem leinenen Colatorium so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält (Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat). Ist dies der Fall, so presst man den Rückstand so stark als möglich ab und übergießt den zerkleinerten Presskuchen in einer weithalsigen Flasche mit 4 Th. Acid. acetic. dilut. und setzt das Gemisch an einen kühlen schattigen Ort, bis unter öfterem Umschütteln völlige Lösung des Ferrihydroxydes eingetreten ist. Die erhaltene Lösung wird nach dem Coliren mit so viel Wasser verdünnt, dass das spec. Gewicht = 1,087—1,091 ist.

Die Vorschrift des Arzneibuches ist genau inne zu halten; namentlich dürfen die Verdünnungsverhältnisse nicht geändert werden. Auch ist die Eisenlösung in das Ammoniak einzutragen und nicht umgekehrt, um die Bildung basischen Eisenchlorides zu vermeiden. Um ein gut lösliches Ferrihydroxyd zu bekommen, muss bei der Fällung jede Erwärmung ausgeschlossen werden und das Auswaschen an einem schattigen Ort unter möglichster Beschleunigung geschehen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Präparat im Wesentlichen eine wässrige Lösung von neutralem Ferriacetat $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mit wechselnden Mengen basischen Ferriacetates $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ist eine rothbraune, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages von basischem Eisenacetat. (Characteristisch für neutrales Eisenacetat; bei grossem Ueberschuss freier Essigsäure tritt die Zersetzung nicht ein.) — In einer sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung bringt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kaliumsulfocyanat eine blutrothe Färbung hervor (Reaction auf Ferrisalz). Enthält 4,8—5% metallisches Eisen.

Prüfung. Wird die Ferriacetatlösung mit 5 Th. Wasser verdünnt und mit Salzsäure schwach angesäuert, so darf auf Zusatz von Kaliumferrocyanid keine blaue Färbung entstehen (Ferrosalze). — Wird aus einer kleinen Menge alles Eisen durch Ammoniak ausgefällt, so darf das erhaltene ammoniakalische Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (Zink,

Kupfer, Blei) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) mehr als opalisierend getrübt werden, auch beim Eindampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien und Erden). — Werden 5 ccm der Ferriacetatlösung mit 10 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung vermischt, so darf sich im Filtrat durch Schwefelammonium kein Eisen nachweisen lassen; anderenfalls enthält das Präparat einen Ueberschuss an freier Essigsäure. — Werden 2 ccm der Ferriacetatlösung mit 1 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser sowie 1 g Kaliumjodid in einer verschlossenen Flasche eine halbe Stunde lang bei 40° erwärmt, so sollen zur Bindung des frei gewordenen Jodes nicht weniger als 18,5—19,5 ccm der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Gehalt von 4,8—5% metallischem Eisen entspricht (s. Maassanalyse).

Bleiacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, *Plumbum aceticum*, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz krystallisirt aus schwach essigsaurer wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender rhombischer Säulen.

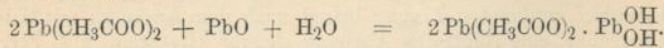
An der Luft geben die Krystalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem basischem Bleicarbonat. Sie sind in 2,3 Th. Wasser oder in 29 Th. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süßlich adstringirend (daher Bleizucker) und giebt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS , mit Schwefelsäure weisses Bleisulfat PbSO_4 , mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid PbJ_2 .

Prüfung. In 10 Th. Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisierend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubcarbonat anzeigen. — Die wässrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, röthliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, Bleizucker, wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 Th. des Salzes darf mit 3 Th. Wasser eine opalisierende Lösung geben, in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextract, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 Th. Bleiacetat mit 1 Th. Bleiglätte und 0,5 Th. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine röthlich-weiße oder weiße Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 Th. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und lässt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefässe abgesetzte Flüssigkeit wird filtrirt und durch Verdünnen mit Wasser auf das spec. Gewicht 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat.



Basisches Bleiacetat.

Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süßem adstringirendem Geschmack und alkalischer Reaction (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Schwefelblei PbS , Natriumhydrat weisses Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht unter Abscheidung von

Bleichlorid eine Mischung von röthlicher Farbe. Es werden nämlich gebildet Ferriacetat und Ferrihydroxyd.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von Kupfer würde der Niederschlag durch Bildung von Ferrocyankupfer FeCy_6Cu_2 röthlich gefärbt erscheinen.

Der Bleiessig zieht aus der Luft ungemein leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basisch kohlenurem Blei. Er ist daher in nicht zu grossen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufzubewahren.

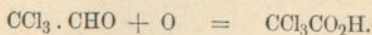
Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsäuren Lösung krystallisirt das Salz in weissen glänzenden Schuppen mit 2 Mol. H_2O .

Es ist in 3 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 Th. Weingeist löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefrothe Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weisser Niederschlag von Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff weisses Schwefelzink ZnS . (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

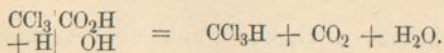
Prüfung. Aus der 10%igen wässerigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weisser Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Kadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braun, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH , *Acidum monochloro-aceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroscopische Krystalle, die bei 62° schmelzen und bei 178° sieden. Die Säure wird in conc. Lösung bisweilen als Aetzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benutzt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Trichloressigsäure, *Acidum trichloro-aceticum*, $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, wird durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Destillation dargestellt.



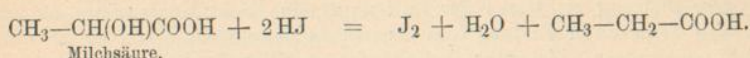
Farblose, leicht zerfliessliche Krystalle, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Schmelzp. 55° , Siedep. 195° . Die Säure zerfällt beim Destilliren mit Wasser oder Natriumcarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure



Ein freie Salzsäure haltendes Präparat wird daran erkannt, dass die 10%ige Lösung durch Silbernitrat sofort stark getrübt

wird. Vorsichtig aufzubewahren! Anwendung als Aetzmittel.

Propionsäure, $C_3H_6O_2 = CH_3-CH_2-COOH$, entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduction der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure.



Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich.

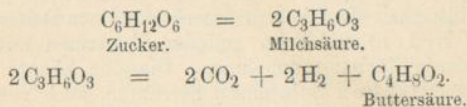
Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



Die normale Buttersäure oder Gährungsbuttersäure kommt als Buttersäure-Glycerinäther im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregährung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Zuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und lässt bei $30-35^\circ$ gähren. Es bildet sich zunächst Milchsäure, bezw. milchsaurer Kalk, der bei weiterem Stehen in buttersauren Kalk sich umwandelt.



Der buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Buttersäure über Chlorcalcium destillirt. — Sie ist eine ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, die bei -12° fest wird und bei 163° siedet. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heissem.

Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.COOH$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrod, den Früchten von *Siliva dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 154° . Ihr Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$. Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 practisches Interesse.

Normale Valeriansäure, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie

siedet bei 184—185° und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser.

Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gährungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° siedet. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre Salze haben wie diejenigen der höheren Säuren dieser Reihe fettartigen Habitus. Sie besitzen ein glänzendes Aussehen und fühlen sich fettig an. Pharmaceutische Verwendung finden bisweilen: *Bismutum valerianicum*, *Zincum valerianicum*, *Chininum valerianicum*.

Capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, kommt im freien Zustande im Schweiss, als Glycerinäther in einigen Fetten, z. B. im Cocosfett und in der Ziegenbutter, vor. Die normale Säure siedet bei 205° und besitzt unangenehmen, schweissartigen Geruch.

Die höheren Fettsäuren.

Die wichtigsten der höheren Fettsäuren bilden entweder in freiem Zustande, oder in Form von Fettsäure-Glycerinäthern den Hauptbestandtheil der natürlich vorkommenden Fette und Oele des Thier- und Pflanzenreiches. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur sämmtlich fest, in Wasser so gut wie unlöslich und nicht destillirbar. Aus Alkohol und Aether können sie krystallisirt werden. Sie werden aus den Fetten und Oelen dargestellt, indem man dieselben mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalkmilch verseift. Die resultirenden Kali-, Natron- oder Kalkseifen werden durch Säuren zerlegt, worauf sich die in Wasser unlöslichen Fettsäuren abscheiden. Man erhält auf diese Weise stets Gemenge verschiedener Fettsäuren, welche durch geeignete Operationen, z. B. Umkrystallisiren oder fractionirtes Fällen getrennt werden (s. Glycerin).

Laurinsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, kommt als Glycerinäther im Ol. Lauri (von *Laurus nobilis*) vor, ferner in Cocostalg und in den Pichurimbohnen. Weisse, bei 43° schmelzende Nadeln.

Myristinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, als Glycerinäther im Ol. Nucistae (von *Myristica moschata*), ferner im Cocostalg und im Walrat. Bei 54° schmelzende Krystallblättchen.

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, neben Stearinsäure und Oelsäure in allen animalischen und vegetabilischen Fetten, im japanischen Wachs, im Walrat und im Bienenwachs. Bei 62° schmelzende Krystallschuppen.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, ist an Glycerin gebunden in den meisten, namentlich den festen Fetten (Talg) vorhanden. Sie bildet weisse, bei 69° schmelzende Blättchen. Die im Handel vorkommende Stearinsäure, *Acidum stearicum*, Stearin, ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure und dient besonders zur Kerzenfabrikation. In der Pharmacie findet sie zur Bereitung einiger Salben Anwendung.

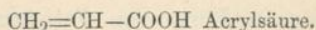
Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, kommt als Glycerinäther in der Butter und namentlich in dem Arachidenöl (von *Arachis hypogaea*) vor. Kleine, glänzende, bei 75° schmelzende Blätter.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, kommt in freiem Zustande im Bienenwachs und im Carnaubawachs vor; als Cerotinsäure-Ceryläther bildet sie den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses. Körnige, bei 78° schmelzende Krystalle.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

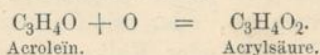
Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäuren	$C_4H_6O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

Die Säuren dieser Reihe sind als Oxydationsproducte der ungesättigten Alkohole aufzufassen. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch eine Differenz von $-2H$. In Betreff ihrer Constitution kann man sich vorstellen, dass zwei Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind, z. B.



Von practischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Oelsäure.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$; $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Acroleins erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei $139-140^\circ$ siedende Flüssigkeit.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Crotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modificationen bekannt.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleïnicum*, Oleïn, kommt als Oelsäureglycerinäther in den meisten Fetten und Oelen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Oele, sind besonders an Oelsäureglycerinäther reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Oelsäureglycerinäther. Zur Darstellung von Oelsäure werden meist fette Oele verarbeitet; grosse Quantitäten aber werden auch als Nebenproduct bei der Stearinfabrikation erhalten.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei $+4^\circ$ erstarrt und dann bei $+14^\circ$ wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorbiert sie, namentlich wenn sie nicht

ganz rein ist, lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer und nimmt gelbliche Färbung an. Mit Basen giebt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden heissen Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Aether characterisirt, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Oelsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnitzel in ein Reagensrohr, übergiesst dieselben mit kalter Salpetersäure und schichtet Oelsäure darauf — so erfährt sie eine eigenthümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste **Elaidin-säure** über. Diese Reaction ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetter Oele benutzt worden; sie heisst kurzhin die **Elaidinprobe**.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glycerinäther im fetten Oele des schwarzen und des weissen Senfes enthalten und bildet lange, bei $33-34^\circ$ schmelzende Nadeln.

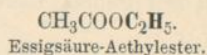
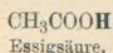
Der Oelsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die **Leinölsäure** und die **Ricinusölsäure**.

Leinölsäure, kommt als Glycerinäther in allen trocknenden Oelen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl vor. Sie bildet ein gelbliches Oel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

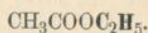
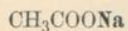
Ricinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, kommt als Glycerinäther im Ricinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° erstarrendes Oel. Durch salpetrige Säure geht sie in feste **Ricinelaïdinsäure** über.

Ester.

Unter Estern oder Säureäthern versteht man Verbindungen, welche sich von Säuren in der Weise ableiten, dass die vertretbaren Wasserstoffatome derselben durch Radicale (Alkylreste) ersetzt sind.

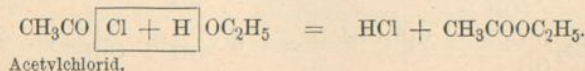


Man kann diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und sie als Salze auffassen, in denen an Stelle von Metall organische Reste stehen.



Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.

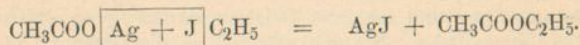


Acetylchlorid.

2. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.



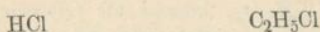
3. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.



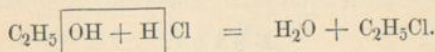
Die am häufigsten angewendete Methode ist die unter Nr. 2 angeführte. Die Aetherbildung nach dieser Reaction wird beschleunigt durch Anwesenheit wasserentziehender Mittel, z. B. H_2SO_4 , HCl .

Ester der unorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Aethans und kann ja aus diesem durch directe Chlorirung auch erhalten werden (s. S. 308). Andererseits lässt sich aber dieser Körper auch als Aethyläther der Chlorwasserstoffsäure auffassen,

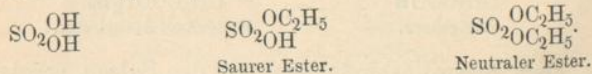


und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Salzsäure erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung.

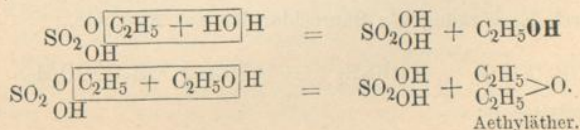


Ester der Schwefelsäure.

Als zweibasische Säure wird die Schwefelsäure auch zwei Reihen von Estern geben, nämlich saure und neutrale.



Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die unter dem Namen der Aetherschwefelsäuren bekannten sauren Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Aether, z. B.



Von practischer Wichtigkeit ist namentlich der saure schwefelsaure Aethyläther, auch Aethylschwefelsäure genannt.

Aethylschwefelsäure, $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Aethylalkohol, auch durch Addition von Aethylen zu Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Schwefelsäure gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Baryumsulfat.

Die Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandtheil der *Mixtura sulfurica acida*.

Ester der Salpetersäuren.

Salpetersäureäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$. Destillirt man Aethylalkohol mit Salpetersäure, so wird die letztere zum Theil zersetzt und man erhält ein Gemenge von Salpetrigsäureäthyläther, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas Harnstoff zu, so wird die Zersetzung vermieden und man erhält einen reinen Salpetersäureäthyläther. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86° siedende Flüssigkeit. Beim raschem Erhitzen explodirt derselbe sehr leicht.

Salpetrigsäureäthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, erhält man am leichtesten durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspähen. Das Kupfer reducirt die Salpetersäure zu salpetriger Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäthyläther. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei $+16^\circ$ siedet. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäureäthyläther enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüsster Salpetergeist.

Darstellung. 3 Th. Salpetersäure werden mit 5 Th. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destillirt und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Th. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rectificirt, bis 8 Th. übergegangen sind.

Wie unter Salpetersäureäthyläther angegeben ist, wird bei der Einwirkung auf Alkohol die Salpetersäure reducirt und man erhält neben den Oxydationsproducten des Alkohols Salpetrigsäureäthyläther. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisiren mit Magnesiumoxyd und das Rectificiren vorgeschrieben.

Der versüsste Salpetergeist bildet eine farblose, oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Spec. Gewicht = 0,840—0,850. Er lässt sich

klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäureäthyläther, Alkohol, Aldehyd und Essigsäureäthyläther. Das Vorhandensein von salpetriger Säure zeigt sich dadurch, dass beim Mischen mit concentrirter, frischbereiteter Ferrochloridlösung eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zur Zersetzung und reagirt dann sauer. Eine geringe Menge freier Säure hat das Arzneibuch zugelassen. Werden nämlich 10 ccm mit 3 Tropfen der volumetrischen Kaliumhydratlösung versetzt, so darf das Gemisch keine saure Reaction zeigen. Mehr Säure als diesen 3 Tropfen Alkali entspricht, ist also unstatthaft.

Salpetrigsäureamyläther, $C_5H_{11} \cdot NO_2$, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäureanhydrid und destillirt nach mehrtägigem Stehen das gebildete Amylnitrit ab. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbicarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium destillirt.

Das Amylnitrit siedet bei $97-99^{\circ}$ und ist eine gelbliche, neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, russender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählig zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaction an. Spec. Gewicht $0,87-0,88$.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Das Amylnitrit ist vorsichtig und vor Tageslicht geschützt aufzubewahren. Da es schon in sehr geringen Mengen unangenehm wirkt, so hat man sich vor dem Einathmen seiner Dämpfe in Acht zu nehmen!

Von Aethern unorganischer Säuren wäre noch der Borsäureäthyläther $BO_3(C_2H_5)_3$ zu erwähnen. Er bildet sich beim Erhitzen von Borsäure mit Aethylalkohol und besitzt die Eigenschaft, mit grünesäumter Flamme zu brennen. Aus diesem Grunde benützt man diese Verbindung zum Nachweis der Borsäure.

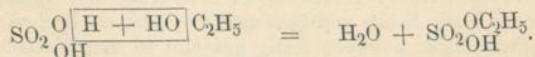
Ester organischer einbasischer Säuren.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit den uns bisher bekannten einatomigen Alkoholen ist der Essigsäureäthyläther der wichtigste.

Essigsäureäthyläther, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, dass man entwässertes Natriumacetat mit Aethylschwefelsäure destillirt. Um Natriumacetat zu entwässern, erhitzt man das krystallisirte Salz in einer eisernen oder porzellanenen Schale unter Umrühren. — Es schmilzt in seinem Krystallwasser und verwandelt sich allmählig in ein trocknes Pulver. Ist dieser Punkt eingetreten, so erhitzt man noch eine kurze Weile, bis die Masse ein fettartiges Aussehen annimmt, und pulvert dieselbe nach dem Erkalten. Würde man das Erhitzen weiter fortsetzen, so könnte ein Verlust durch Bildung von Aceton eintreten. 10 Th. so entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 Th. engl. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist übergossen. Die Reaction geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destillirt Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht recht gut auf einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Aethylalkohol vereinigen sich zu Aethylschwefelsäure.



Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit essigsauerm Natrium zu saurem schwefelsauerm Natrium und Essigsäureäthyläther um.

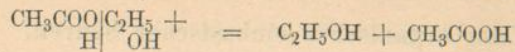


Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen sehr dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch trocknes Chlorcalcium und rectificirt sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare, farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° sieden, sein spec. Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältniss klar mischbar. 10 Vol. Wasser lösen 1 Vol. Essigäther, umgekehrt lösen 36 Vol. Essigäther 1 Vol. Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther fast unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber disponiren ihn

zur Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagirt in diesem



Falle sauer. Wie der Aether, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röthe blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumtheile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so darf die wässrige Schicht nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ ihres Volumens zunehmen. (Grössere Zunahme würde auf Verfälschung mit Weingeist schliessen lassen.) Wird 1 Raumtheil Essigäther auf 1 Raumtheil conc. Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen von fuselhaltigem Weingeist herührend.)

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen Gerüche, welche auffallend an diejenigen vieler Früchte erinnern. Sie dienen daher zur Fabrikation sog. Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Aepfeläther: 1 Th. Isovaleriansäureamylester und 8 Th. Weingeist.

Ananasäther: 1 Th. Buttersäureäthylester und 8 Th. Weingeist.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Amylalkohol.

Birnenäther: Essigsäureamylester, Essigäther und Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester.

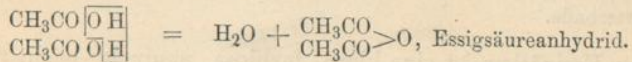
Einige höhere Ester kommen fertig gebildet in den Wachsorten und im

Walrat vor.

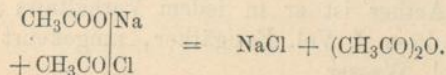
Der Walrat, *Cetaceum*, besteht aus Palmitinsäurecetyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, das chinesische Wachs aus Cerotinsäureceryläther $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2$, $\text{C}_{27}\text{H}_{55}$. Das Bienenwachs ist ein Gemenge von Cerotinsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ und Palmitinsäuremelissyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}$.

Säureanhydride.

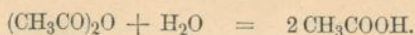
Dieselben leiten sich von organischen Säuren dadurch ab, dass zwei Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Die Abspaltung des Wassers geschieht aus den Elementen der Carboxylgruppen, z. B.



Essigsäureanhydrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



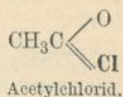
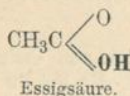
Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137° siedet und mit Wasser wieder Essigsäure bildet.



Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH !

Säurechloride.

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von practischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heissen Säurechloride, z. B.



Bildungsweise. Man erhitzt die wasserfreien Säuren mit Chlorphosphor.



Die Säurechloride sind ungemein reactionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen bilden sich die Säureanhydride.

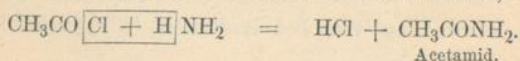
Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55° siedet. Mit Wasser setzt sie sich zu Essigsäure um.



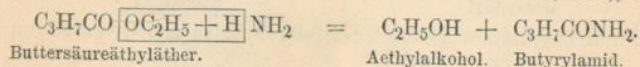
Säureamide.

Leiten sich von Säuren dadurch ab, dass die in der Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe OH durch den Rest des Ammoniaks NH_2 , den Amidorest, ersetzt wird.

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride, z. B.



2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureäther (Ester), z. B.



3. Durch Destillation der Ammoniaksalze organischer Säuren, z. B.



Formamid, HCONH_2 , wird entweder durch Destillation von ameisensaurem Ammon oder durch Behandeln von Ameisensäureäthyläther mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei $192-195^\circ$ unter theilweiser Zersetzung siedet. Dient zur Darstellung von *Chloralum formamidatum*.

Hydrargyrum formamidatum, Quecksilberformamid $(\text{HCONH})_2\text{Hg}$. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH_2 -Gruppe ist gegen Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.



Das obige Präparat ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung giebt mit Eiweiss keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid HgS aus. Die Lösungen des Quecksilberformamides werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medicinische Anwendung zu subcutanen Injectionen.

Acetamid, CH_3CONH_2 , wird durch Destillation von essigsauerm Ammon gewonnen und bildet grosse nadelförmige Krystalle, die bei 79° schmelzen und bei 222° sieden. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd gleichfalls zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Hg}$, welches in Krystallen erhalten worden ist.

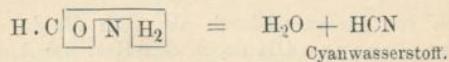
Säurenitrile oder Säurecyanide.

Dieselben sind characterisirt durch das Vorhandensein der einwerthigen Gruppe $-\text{CN}$. Sie sind ungemein wichtige Verbindungen, weil sie namentlich den Aufbau höherer organischer Verbindungen ermöglichen.

Ihre allgemeine Formel ist $\text{R}-\text{CN}$, wobei R ein beliebiges einwerthiges Radical bedeutet.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Destillation der Säureamide, z. B.



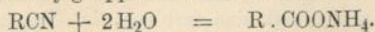
2. Durch Einwirkung von Jod-Radicalen (Alkyljodiden), auf Cyankalium, z. B.



3. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium, z. B.



Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von etwas Säure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wird.



Formonitril, HCN , ist die schon mehrfach abgehandelte Blausäure. Durch Einwirkung von Wasser geht diese in Ameisensäure HCOOH über.

Acetonitril, CH_3CN , wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° siedende Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser giebt sie Essigsäure.

Knallsäure, Nitroacetonitril $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das knallsaure Quecksilber (Knallquecksilber) $\text{CHg}(\text{NO}_2)\text{CN}$ entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Mercurinitrat. Es ist eine höchst gefährliche, leicht explodirende Verbindung, die zur Füllung von Zündhütchen etc. angewendet wird.

Oxysäuren.

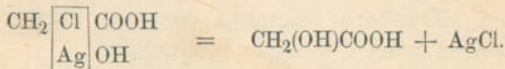
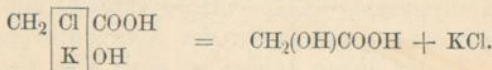
Sie leiten sich von Säuren dadurch her, dass ein ausserhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Character; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Carboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil alkoholische Gruppen in ihnen enthalten sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure eine Oxyessigsäure (Glycolsäure) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ ab. Dieselbe enthält neben der Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ noch die primär alkoholische Gruppe $-\text{CH}_2.\text{OH}$. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reactionen, d. h. die primären

werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ und

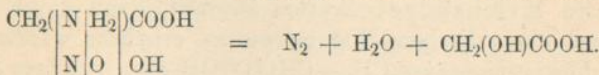
weiterhin in die Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ verwandelt, die secundären gehen in die Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$ über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

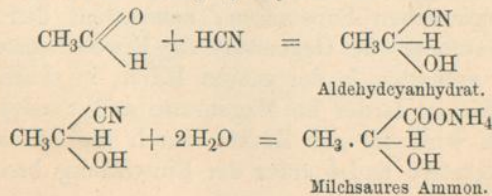
1. Durch Behandeln der gechlorten Fettsäuren mit Wasser, Kalihydrat oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.



3. Durch Kochen der Aldehydcyanhydrate mit Wasser.



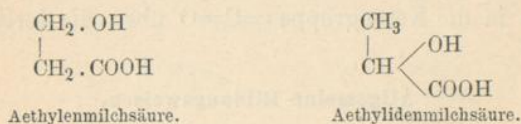
4. Durch theilweise Oxydation der 2atomigen Alkohole, z. B.



Von den Oxysäuren der einbasischen Säuren sind eigentlich nur die beiden möglichen Oxypropionsäuren (Milchsäuren) von practischer Wichtigkeit. Die der Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$ entsprechende Oxysäure $\text{HO}-\text{COOH}$ haben wir bereits im unorganischen Theile als Metakohlensäure besprochen.

Oxyessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{CH}_2 \cdot (\text{OH})\text{COOH}$, Glycolsäure, wird durch Oxydation des Glycolalkohols, oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure erhalten (s. oben, Bildungsweisen). Sie bildet farblose, leicht zerfliessliche Krystalle (Schmelzp. $78-79^\circ$) und ist für uns ohne practische Wichtigkeit.

Oxypropionsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Milchsäuren. Von der Propionsäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ müssen sich theoretisch 2 verschiedene Oxysäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3 -Rest oder in den CH_2 -Rest stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Den Namen „Aethylenmilchsäure“ führt die eine deswegen, weil sie den Aethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ enthält, die andere heisst „Aethylidenmilchsäure“, weil in ihr der Aethylidenrest $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ vorhanden ist. Ausser diesen beiden ist noch eine, theoretisch nicht vorhergesehene Milchsäure bekannt, die sog. Para- oder Fleischmilchsäure, welche jedoch weniger bekannt ist.

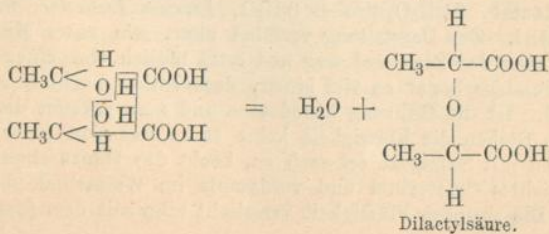
1. Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ oder gewöhnliche Milchsäure, *Acidum lacticum*, kann durch eine der angegebenen theoretischen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus Monochlorpropionsäure $\text{CH}_2-\text{CHClCOOH}$ oder aus dem Aldehydcyanhydrat. Sie bildet sich ferner durch die sog. Milchsäuregährung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Casein) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensaft aufgefunden worden.

Practisch wird sie aus Zucker durch die Milchsäuregährung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung besonderer Spalt-

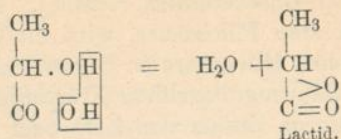
pilze (Bakterien) (*Bacillus acidi lactici*) statt und geht am besten bei einer Temperatur von 35—40° vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweissstoffen (Casein). Durch Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gährung aufgehoben, bezw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher nothwendig, die in Gährung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder NaHCO₃) zu halten.

Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 l kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch die Einwirkung der Weinsäure geht der Rohrzucker in Traubenzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch vertheilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei 35—40° stehen. Dann wird das Ganze aufgekocht, filtrirt und das nach dem Erkalten auskrystallisirende milchsaure Zink nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Das reine Zinklactat löst man in heissem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink heraus, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefelzink ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Aether, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Aether auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Milchzucker an Stelle von Rohrzucker benutzt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisirung Natriumbicarbonat benutzt und das Natriumlactat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklactat verwandelt, oder man neutralisirt mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumlactat mit Schwefelsäure. Diese verschiedenen Bereitungsmethoden spiegeln sich in der von dem Arzneibuche angegebenen Prüfung wieder.

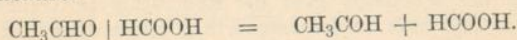
Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,21—1,22. [Das Acidum lacticum des Arzneibuches enthält nach diesem spec. Gewichte etwa 75 % Milchsäure C₃H₅O₃ und 25 % Wasser.] Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie in jedem Verhältniss klar mischbar. In festem Zustande ist sie bisher — selbst beim Abkühlen auf — 25° — noch nicht erhalten worden. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganat stösst sie Aldehydgeruch aus; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nichtleuchtender Flamme, etwa wie Alkohol. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destillirt werden. Beim schnellen Erhitzen treten zwei Moleküle unter Abspaltung von H₂O zusammen und geben Dilactylsäure.



Bei langsamem Erhitzen wird intramolekular H_2O abgespalten und es bildet sich ein eigenthümliches Anhydrid der Milchsaure: das Lactid.



Beim Erhitzen mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen darf die Milchsaure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gährung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure darf sie die letztere nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit, herrühren.

Die Lösung in 10 Th. Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammonoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Kalkwasser darf weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Citronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 cem Aether mit 1 cem Milchsaure darf weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Salze der Milchsaure.

Natriumlactat, $C_3H_5O_3Na$, *Natrium lacticum*. Milchsaure wird mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Lösung zur Sirupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Aether gefällt. Es bildet zerfliessliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlactat, $(C_3H_5O_3)_2Mg$, *Magnesium lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsaure mit Magnesiumsubcarbonat erhalten. Es krystallisirt mit 3 Mol. H_2O und bildet weisse krystallinische Krusten.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, *Zincum lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsaure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Krystalle dar.

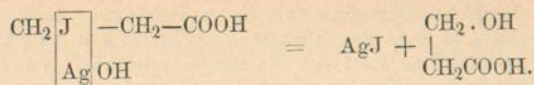
Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul. Zur Darstellung verfährt man, wie unter Milchsaure angegeben, lässt aber das Zinkoxyd weg und setzt täglich von einer abgewogenen Menge Natriumbicarbonat so viel hinzu, dass rothes Lackmuspapier deutlich gebläut wird. Ist die Gährung beendet — und man erkennt dies daran, dass bei weiterem Stehen die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr annimmt —, so säuert man mit Salzsäure schwach an, kocht das Ganze einmal auf, giesst durch ein dichtes Colatorium und verdampft im Wasserbade bis zur Sirupconsistenz. Die sirupöse Flüssigkeit vermischt man mit dem 6fachen Volumen

Spiritus, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, sieht sie durch ein dichtes Colatorium und zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus. Hatte man den übriggebliebenen Rest des Natriumbicarbonates gewogen, so weiss man, wie viel milchsaures Natrium in der alkoholischen Lösung enthalten ist. Man stellt sich nun eine frisch bereitete Eisenchlorürlösung dar, indem man auf je 10 Th. verbrauchten Natriumbicarbonates 16 Th. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in diese Mischung $3\frac{1}{4}$ Th. Eisenpulver allmählig unter schwachem Erwärmen einträgt. Nach dem Filtriren setzt man die Eisenlösung zu der alkoholischen Natriumlactatlösung, rührt gut durch und lässt das Gemisch in einer weithalsigen Flasche 1—2 Tage stehen. Natriumlactat und Ferrochlorid setzen sich zu Natriumchlorid und Ferrolactat um. Letzteres scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers an dem unteren Theile des Gefässes ab. Man giesst die Flüssigkeit ab, löst die Krusten mit einem Glasstabe los, bringt sie auf ein Tuch, wäscht sie mit Alkohol nach, presst dann unter der Presse gelinde ab und lässt die zerkleinerten Presskuchen bei mässiger Wärme trocknen.

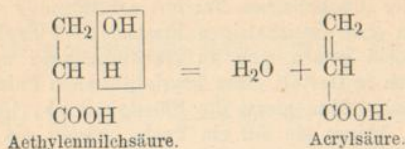
Das Ferrolactat bildet entweder grünlichweisse Krusten oder ein grünlichweisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver von eigenthümlichem Geruche. Es löst sich in 40 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyanalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisal). — Es löst sich ferner in 12 Th. siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches und verbrennt dann schliesslich unter Hinterlassung von rothem Eisenoxyd.

Prüfung. Die wässrige Lösung (1 = 50) soll sowohl auf Zusatz von Bleiacetat (Schwefelsäure, Citronensäure, Weinsäure) als auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur schwach getrübt werden. (Ferrisal giebt zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung.) Ebenso soll sich die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung gegen Baryumchlorid- oder Silbernitratlösung verhalten (Schwefelsäure, Salzsäure). Wird die wässrige Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisirt, so darf sie *Fehling'sche* Lösung auch in der Hitze nicht reduciren. Eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul würde auf Verunreinigung durch Zucker, Stärke, Dextrin schliessen lassen. Das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, nicht reducirende Kohlehydrate in reducirenden Invertzucker zu verwandeln. — Wird das Eisenlactat mit conc. Schwefelsäure zusammengerieben, so dürfen keine Gase sich entwickeln, auch darf die Mischung sich nicht braun färben (Zucker, Weinsäure). — Wird 1 g Eisenlactat unter Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, so muss es ungefähr 0,27 g (27%) Eisenoxyd hinterlassen, welchem durch kochendes Wasser nichts Wägbares entzogen werden darf. Der Formel $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ entsprechen 27,77% Fe_2O_3 . Dem Rückstand könnten durch Ausziehen mit Wasser Alkalien, von sorgloser Bereitung herrührend, entzogen werden.

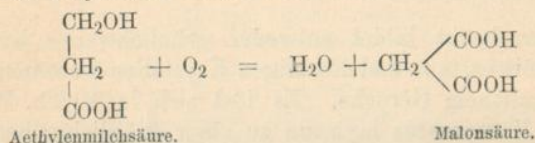
2. Aethylenmilchsäure, $CH_2 \cdot OH - CH_2COOH$, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β -Jodpropionsäure erhalten.



Sie bildet gleichfalls einen sauren, nicht krystallisirbaren Sirup, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure durch folgende Reactionen: Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Acrylsäure.



Bei der Oxydation liefert sie Malonsäure:



Das Zinksalz krystallisirt nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

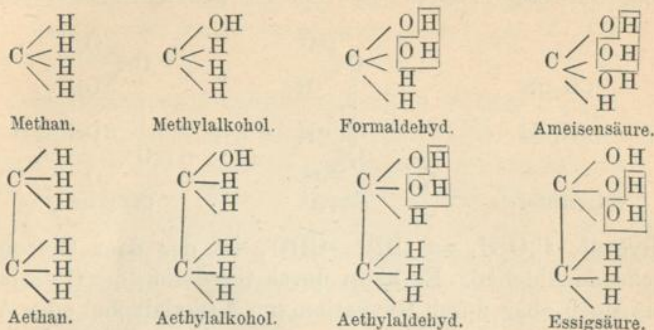
3. Fleischmilchsäure, auch active oder Paramilchsäure genannt, kommt in der Fleischflüssigkeit vor und wird am besten aus Fleischextract gewonnen. Chemisch zeigt sie das gleiche Verhalten wie die Gährungsmilchsäure, weswegen ihr auch die gleiche Formel zugeschrieben wird. Dagegen unterscheidet sie sich von der Gährungsmilchsäure in folgenden Punkten: Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0), ihr Zinksalz krystallisirt mit $2\text{H}_2\text{O}$. Sie entsteht aus Kohlehydraten durch ein besonderes Ferment, den *Bacillus acidi paralactici*.

Die höheren Oxy Säuren dieser Reihe haben practisches Interesse für uns nicht, sie können daher unberücksichtigt bleiben.

Mehrwerthige Alkohole.

Ersetzen wir in den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein H-Atom durch die OH-Gruppe, so kommen wir zu den einwerthigen Alkoholen; wir werden daher erwarten können, zu den mehrwerthigen Alkoholen dadurch zu gelangen, dass wir mehrere H-Atome eines Kohlenwasserstoffes durch OH-Gruppen ersetzen. Dies ist in der That auch der Fall, indess mit einer gewissen Einschränkung. Die Ersetzung mehrerer H-Atome durch OH-Gruppen muss nämlich an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

Betrachten wir einmal den umgekehrten Fall, d. h. versuchen wir mehrere Hydroxylgruppen an dem nämlichen C-Atom eintreten zu lassen. In diesem Falle tritt, da an dem gleichen C-Atom stets nur eine Hydroxylgruppe stehen kann, Wasserabspaltung ein, und wir gelangen zu einer Reihe bekannter Verbindungen.

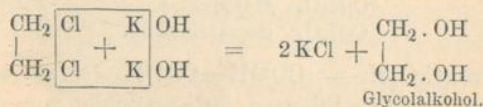


Anders liegen die Verhältnisse, falls die OH-Gruppen an verschiedene C-Atome vertheilt werden. Dann aber ist es auch einleuchtend, dass der einfachste zweiwerthige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei C-Atomen, der einfachste dreiwertige Alkohol sich von einem solchen mit mindestens drei C-Atomen ableiten muss.

Zweiwerthige Alkohole.

Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar der Glycolalkohol praktische Wichtigkeit.

Glycolalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2.\text{OH}$, wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethylenchlorid erhalten.



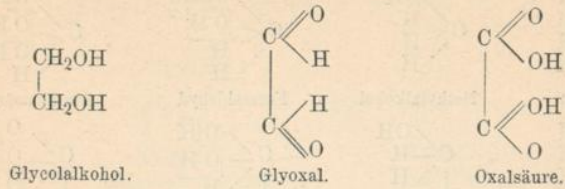
Er bildet eine farblose, dicke, bei $197,5^\circ$ siedende Flüssigkeit von süßem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol ist er in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Aether dagegen ist er nahezu unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten folgen die zweiwerthigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwerthigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen ($-\text{CH}_2.\text{OH}$) gehen bei gemässiger Oxydation in Aldehydgruppen,

$-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen $-\text{COOH}$

über. Die secundär alkoholischen Gruppen $= \text{CH}.\text{OH}$ werden durch

die Oxydation in Ketongruppen ($=C=O$) umgewandelt, die tertiär alkoholischen bleiben unverändert.

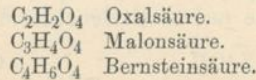
Oxydationsproducte der zweiwerthigen Alkohole.



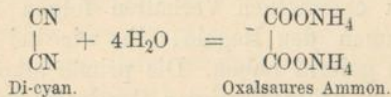
Glyoxal, $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2 = \text{CHO}-\text{CHO}$, ist der dem Glycolalkohol entsprechende Aldehyd. Er kann durch Oxydation des Glycolalkohol, zweckmässiger aber durch Oxydation von Aethylalkohol oder Aldehyd mit Salpetersäure erhalten werden. Das Glyoxal ist eine weisse, amorphe, zerfliessliche Masse, die alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt: sie addirt mit Leichtigkeit Cyanwasserstoffsäure (s. Weinsäure) und giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen. Durch Oxydationsmittel geht sie über in Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Zweibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$.

Die Basicität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). Die zweibasischen Säuren, als deren Typus die Oxalsäure betrachtet werden kann, enthalten demnach zwei Carboxylgruppen.



Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{COOH}-\text{COOH}$, *Acidum oxalicum*, Klee-säure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*arten (Rad. Rhei). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln des Di-cyans mit Wasser.

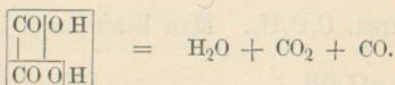


Ferner bildet sie sich bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Fette und Kohlehydrate mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den theoretisch falschen,

aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Gegenwärtig stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzägespähen (Cellulose) mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron. Die Kaliumoxalat enthaltende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Zusatz von Aetzkalk gekocht. Man erhält schwer lösliches Calciumoxalat. Dasselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) in farblosen Prismen, welche an trockner Luft, noch schneller beim Erwärmen auf 100° unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ übergehen. Sie ist in etwa 9 Th. Wasser und auch in Alkohol löslich. Chemisch characterisirt sie sich durch ihre reducirenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxalsäure, besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. conc. Schwefelsäure, die Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reducirend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure CO_2 übergeht.



Die reducirenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, dass sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige, S. 197).

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämmtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Sättigen von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat.

Das saure Kaliumoxalat, C_2O_4HK , ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure giebt es ein sogenanntes übersaures Salz, $C_2O_4HK \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

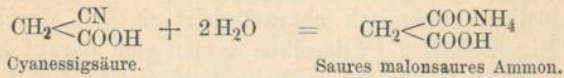
Das neutrale Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2$, entsteht durch Neutralisiren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leicht lösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Krystallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammonoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaction zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benutzt.

Mercuriooxalat, C_2O_4Hg , bildet sich durch Auflösen von gelbem Mercurioxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) in siedender Oxalsäurelösung. Es bildet weisse, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Krystalle, die durch Schlag oder Stoss heftig explodiren. Das rothe Mercurioxyd reagirt nicht mit Oxalsäurelösung (s. Quecksilberoxyd, S. 219).

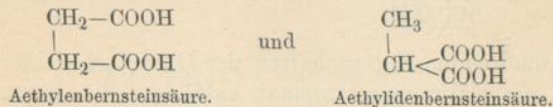
Ferrioxalat $(C_2O_4)_3Fe_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leicht lösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $C_3O_4H_4 = CH_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, das höhere Homologe der Oxalsäure wird durch Oxydation der Apfelsäure oder durch Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser erhalten:

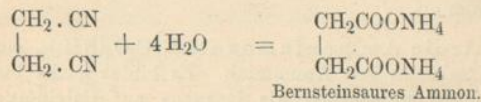


Die Malonsäure krystallisirt in bei 132° schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie giebt mit Basen saure und neutrale Salze, mit Alkoholischen Aether. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Apfelsäure.)

Bernsteinsäuren, $C_4O_4H_6$. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren.



1. Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Coniferenart. Sie bildet sich ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gährung von äpfelsaurem Kalk; in geringen Mengen entsteht sie ausserdem stets bei der alkoholischen Gährung und ist deshalb ein normaler Bestandtheil aller Weine, mit deren Bouquets sie in Zusammenhang gebracht wird. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser (daher der Name Aethylenbernsteinsäure).



Practisch wird sie dargestellt durch trockne Destillation von Bernstein. Man erhält sie hierbei in den Destillationsproducten mit einem flüchtigen Oele gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

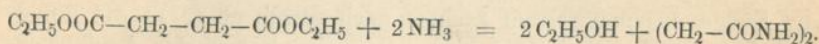
Reine Bernsteinsäure bildet weisse, farb- und geruchlose Kry-

stalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Oel verunreinigt), die bei 180° schmelzen. Sie löst sich in 25 Th. kaltem und 2,5 Th. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung schmeckt kratzend und säuerlich.

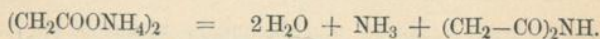
Bedeutende Mengen Bernsteinsäure werden gegenwärtig auch bei der trocknen Destillation gewisser Braunkohlenarten, in welchen sie fertig gebildet vorhanden ist, gewonnen.

Von den Salzen (Succinaten) ist besonders das Ferrisuccinat wichtig, aus dessen Lösung beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz ausfällt. Es verhält sich dieses Salz wie Ferriacetat.

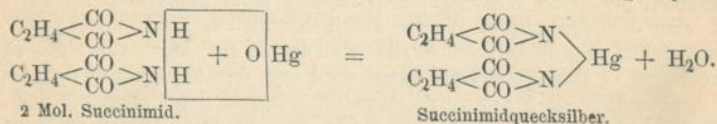
Succinamid $(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ wird durch Behandeln des Bernsteinsäureäthylesters mit Ammoniak erhalten.



Succinimid $(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ entsteht durch rasche Destillation von bernsteinsaurem Ammon:

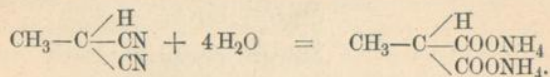


farblose bei 287—288° schmelzende Krystalle. Die wässrige Lösung löst frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf. Aus der Lösung krystallisirt



Succinimidquecksilber in farblosen Krystallen aus.

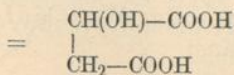
2. Die Aethylidenbernsteinsäure wird aus dem Aethylidencyanid durch Kochen mit Wasser erhalten.



Sie hat bisher practische Wichtigkeit nicht erlangt.

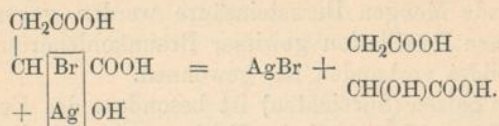
Von besonderer Wichtigkeit sind einige Derivate der Bernsteinsäure und zwar: Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure, Bixybernsteinsäure oder Weinsäure und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure.

Monoxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_6$, Aepfelsäure, *Acidum malicum* (nicht zu verwechseln mit Malonsäure!)



ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt theils frei, theils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Aepfeln, Kirschen,

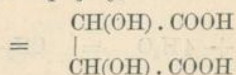
Berberitzen, in den Tabaksblättern und anderwärts mehr vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.



Practisch wird sie dargestellt aus dem Saft der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfliessliche, büschelförmige Krystalle dar. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°), die künstlich dargestellte ist inactiv (0°). Von den Salzen der Aepfelsäure hat practisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandtheil des *Extractum Ferri pomatum* ausmacht.

Extractum Ferri pomatum. Zur Darstellung werden 50 Th. saurer, reifer Aepfel durch Stossen oder Quetschen in einen Brei verwandelt und dieser ausgepresst. Mit dem so erhaltenen Saft wird 1 Th. Eisenpulver auf dem Dampfbade erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierauf ersetzt man das verdampfte Wasser durch destillirtes, lässt einige Tage zum Absetzen stehen und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Extractes ein. — Das metallische Eisen wird von der Aepfelsäure des Aepfelsaftes ursprünglich zu Ferromalat gelöst. Durch den Sauerstoff der Luft aber wandelt sich dieses allmählig in Ferrimalat um. Ausser diesem enthält das Extract noch wechselnde Mengen von milchsaurem Eisensalz. Die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an gerbsaurem Eisen her.

Bioxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_6$, Weinsäure, Weinsteinsäure,



ist in Pflanzen, namentlich in Früchten sehr verbreitet und kommt theils frei, theils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, im Kraute von *Taraxacum officinale*. Sie ist in vier verschiedenen Modificationen, sog. physikalischen Isomerien, bekannt.

- | | | | |
|--------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| 1. Rechtsweinsäure | r° | 3. Linksweinsäure | l° |
| 3. Traubensäure | 0° | 4. Inactive Weinsäure | 0° |

1. Rechtsweinsäure ist die natürlich vorkommende und wichtigste. Sie wird schlechthin Weinsäure oder Weinsteinsäure, *Acidum tartaricum* genannt.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsäuren Salze des Kalium und des Calcium in gelöstem Zustande. Wird jedoch in Folge der Gärung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze in den Lagerfässern ab und inkrustiren diese. Von Zeit

zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bilden. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Der gesammelte weinsaure Kalk wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen derselben herauskrystallisirt. Die gewonnenen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen caramelartigen Geruch verbreiten. Sie ist in 0,8 Th. Wasser und in 2,5 Th. Spiritus löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kaliumbitartrat (Tartar. depur.). Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, giebt sie einen ursprünglich flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird. Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muss kohlenstofffrei sein, sonst giebt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat Veranlassung.)

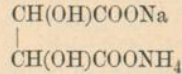
Die Rechtsweinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°).

Prüfung. Die 10%ige wässrige Lösung darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirte, aber noch schwach sauer reagirende 10%ige Lösung der Weinsäure darf durch Gipslösung nicht getrübt (Traubensäure s. d.) werden und mit Schwefelwasserstoffwasser keine braune Färbung annehmen (Blei). — 0,5 g Weinsäure dürfen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (unorganische Verunreinigungen).

Die Hauptanwendung findet die Weinsäure in der Medicin, und zwar zu Brausepulvern; ausserdem dient sie in der Färberei als Aetzbeize für Türkisch-Roth.

2. Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche r° Weinsäure mit $\frac{1}{10}$ Th. Wasser auf $170-180^{\circ}$, so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inactiver Weinsäure über, aus welchem man durch Krystallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isoliren kann. Diese wirkt auf polarisirtes Licht nicht ein, sie ist inactiv (0°) und characterisirt sich chemisch dadurch, dass ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken Niederschlag von trauben-

saurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure thut das nicht.)
Stellt man sich das Natriumammoniumdoppelsalz der Traubensäure dar, so erhält

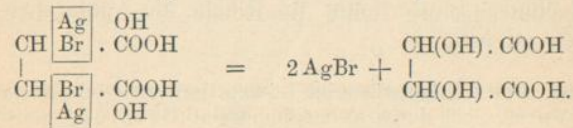


man grosse rhombische Krystalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Theil rechts, zum Theil links tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Krystalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach rechts tragen, Rechtsweinsäure, die anderen Linksweinsäure. Es scheint also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure zu sein. Man hat übrigens durch Zusammenkrystallisiren von r^0 und l^0 Weinsäure in der That inactive Traubensäure erhalten.

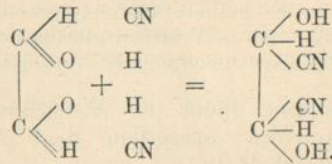
3. Linksweinsäure wird durch Zersetzen der nach links gewendeten Krystalle des Natriumammoniumdoppelsalzes der Traubensäure mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist der gewöhnlichen Weinsäure sehr ähnlich; ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit wie die der gewöhnlichen Weinsäure. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l^0).

4. Inactive oder Meso-Weinsäure. Alle synthetisch dargestellte Weinsäure ist inactiv. Man kann sie erhalten:

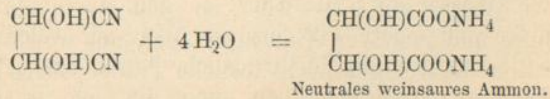
1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure



2. Man lässt Cyanwasserstoffsäure auf Glyoxal einwirken.



Es bildet sich das zugehörige Cyanid, aus dem durch Kochen mit Wasser Weinsäure entsteht.



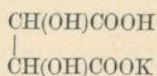
Die inactive Weinsäure characterisirt sich durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ab, kann

aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linkswensäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen r⁰ Weinsäure.

Die Weinsäure enthält 2 Carboxylgruppen, ist also eine zwei-basische Säure. Sie giebt zwei Reihen von Salzen, saure (primäre) und neutrale (secundäre), ausserdem noch schön krystallisierende Doppelsalze durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heissen „Tartrate“.

Das saure Kaliumtartrat, *Tartarus depuratus*, Kaliumbitartrat,

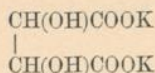


kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gärung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch einen Reinigungsprocess den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heissem Wasser, entfernt durch Kochen mit Thonerde, Eiweiss oder Thierkohle den Weinfarbstoff und lässt die Lösung krystallisiren, während man sie mittels eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine grossen Krystalle, sondern ein leichter zu reinigendes Krystallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schliesslich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Centrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weisses, krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Krystalle sind sehr hart.) Er löst sich in 192 Th. kaltem oder 20 Th. siedendem Wasser auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumcarbonatlösung oder Natronlauge ist er, im ersteren Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leicht löslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Caramelgeruch und hinterlässt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumcarbonat und Kohle). Derselbe giebt beim Ausziehen mit Wasser ein alkalisches Filtrat. Versetzt man dieses mit einem Ueberschuss von Weinsäure, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure wiederum Kaliumbitartrat, welches sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge characterisirt.

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 g Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen Chlor sind zugelassen.) Die Lösung des Weinsteins in Ammoniakflüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Grüne Färbung würde Eisen anzeigen.) — Wird 1 g des Weinsteins mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde bei Seite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so darf das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen, anderenfalls überschreite der Kalkgehalt die erlaubten Grenzen. — Beim Erwärmen darf der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten, er sei also frei von Ammoniaksalzen.

Das neutrale Kaliumtartrat, *Kalium tartaricum*,



wird durch Neutralisiren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in grossen luftbeständigen, farblosen, beim Schütteln hell klingenden Krystallen, die sich in 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Spiritus aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Caramelgeruch, der Rückstand besitzt alkalische Reaction und ertheilt der farblosen Flamme die charakteristische violette Kaliumfärbung. — In der concentrirten wässerigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Ueberschuss von Essigsäure nicht löslich ist, dagegen von Salzsäure und auch von Natronlauge gelöst wird.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Das saure Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Das neutrale Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, krystallisirt in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Das neutrale Calciumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist im Traubensaft enthalten und in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniaksalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertförmig aus, löst sich aber während des Erkaltes wieder.

Von Doppelsalzen der Weinsäure sind die nachstehenden von practischer Wichtigkeit.

Kaliumnatriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4\text{H}_2\text{O}$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergiesst 10 Th. gepulverten Weinstein mit 50 Th. Wasser und fügt 7,6 bis 8 Th. krystallisirter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählig die Bildung des Seignettesalzes statt. Sobald alles gelöst ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, lässt absetzen und filtrirt die erkaltete Flüssigkeit. Ein geringer weisser Niederschlag rührt von Calciumcarbonat her, da kein Weinstein des Handels absolut kalkfrei ist. Das Filtrat engt man etwas ein und bringt es zur Krystallisation. Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen noch ziemlich reine Krystalle erhalten werden.

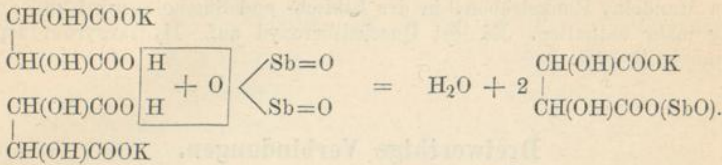
Das Seignettesalz krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, die von 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Caramelgeruch zu einer kohligen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen, so resultirt eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumcarbonat), die nach dem Filtriren und Eindampfen einen weissen Rückstand hinterlässt, welcher der farblosen Flamme die charakteristische gelbe Natriumfärbung ertheilt (die violette Kaliumflamme wird verdeckt).

Prüfung. Die 5%ige wässerige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Eisen wird durch grünschwarze Färbung erkannt), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitrat

nur sehr schwach getrübt werden (Chlor). Beim Erwärmen mit Natronlauge darf das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Weinsaures Antimonylkalium, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*.

Zur Darstellung trägt man in 60 Th. heissen destillirten Wassers eine innige Mischung von 5 Th. Antimontrioxyd Sb_2O_3 (welches durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon) und 6 Th. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtrirt noch heiss, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und lässt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Mol. Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Mol. Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu 2 Mol. Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure $Sb \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ sich ableitende Rest $-Sb=O$ der Antimonylrest heisst, so erhält der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium“.

Der Brechweinstein krystallisirt in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählig etwas verwitternden Krystallen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Er löst sich in 17 Th. kaltem oder 3 Th. heissem Wasser, in Spiritus ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süsslich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser giebt sie einen weissen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein rother Niederschlag von Antimontrisulfid Sb_2S_3 .

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Medicin Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen).

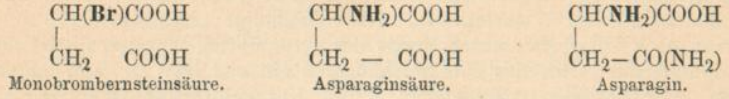
Der Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, der durch Eindampfen einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

Reactionen der Weinsäure und ihrer Salze.

Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches. Aus den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlen-saure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metall-oxyde lösend zu wirken, so löst sie z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden Bismuthsalze. —

Sie verhindert, ebenso auch ihre Salze, die Fällung von Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat (Fehling'sche Lösung), die Fällung von Eisen durch ätzende Alkalien und durch Schwefelammonium.

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, Amidobernsteinsäure, entsteht durch Kochen des Asparagins mit Säuren oder Alkalien oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrombernsteinsäure.



Schwer lösliche, farblose Krystalle.

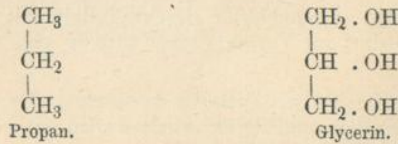
Asparagin, das Amid der Asparaginsäure, ist im Spargel, in den süßen Mandeln, Runkelrüben, in der Eibisch- und Süssholzwurzel und anderweitig mehr enthalten. Es löst Quecksilberoxyd auf. Hydrargyrum asparaginicum (s. S. 373).

Dreiwertlige Verbindungen.

Dreiwertlige Alkohole.

Die dreiwertigen Alkohole leiten sich analog den zweiwertigen (s. S. 369) von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, dass drei an verschiedenen C-Atomen stehende Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen $-\text{OH}$ ersetzt werden. Es wird daher der einfachste, überhaupt mögliche dreiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens drei C-Atomen herleiten.

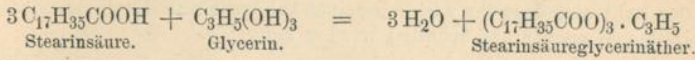
In der That ist auch der vom Propan C_3H_8 sich ableitende dreiwertige Alkohol $C_3H_5(\text{OH})_3$ bekannt, ja er ist sogar der einzige bisher überhaupt dargestellte dreiatomige Alkohol. Es ist der unter dem Namen Glycerin allgemein bekannte Körper. Seine Ableitung vom Propan ist in nachstehender einfacher Weise möglich:



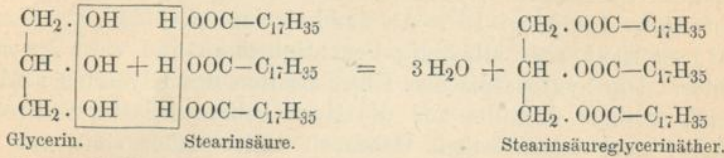
Glycerin, $C_3H_5(\text{OH})_3$, Trioxypropan, *Glycerinum*, Oelsüss, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w.) als Fettsäureglycerinäther den Hauptbestandtheil der vegetabilischen und animalischen Fette. Bisher sind in den Fetten und Oelen im Allgemeinen neutrale Fettsäureglycerinäther beobachtet worden, nur in wenigen Fällen sind neben diesen auch freie Fettsäuren in den Fetten und Oelen vorhanden. — Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gährung; es ist daher ein normaler Bestandtheil

unserer gegohrenen Getränke. (Naturwein enthält 0,5 bis 0,8% Glycerin.)

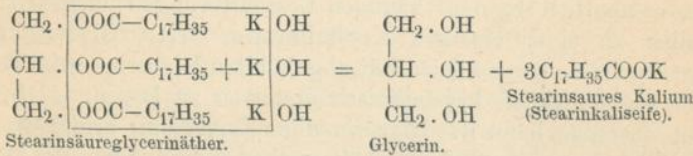
Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins bilden die natürlich vorkommenden Fette und Oele. Dieselben sind, wie schon erwähnt, neutrale Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Für ihre Zusammensetzung soll hier der Stearinsäureglycerinäther als Beispiel dienen.



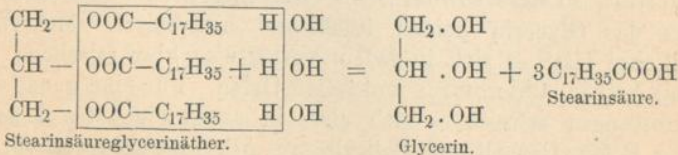
Die Bildung des letzteren liesse sich graphisch wie nachstehend veranschaulichen:



Durch Kochen mit ätzenden Basen, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Pb(OH)₂ werden die Fettsäureglycerinäther (also die Fette und Oele) gespalten oder „verseift“; es bildet sich hierbei der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (Ka, Na, Ca-Salze = Seifen, Pb-Salz = Pfaster).



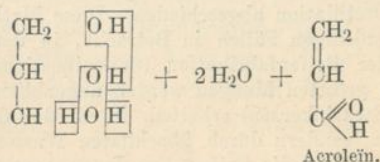
In der That wurde das Glycerin früher ausschliesslich in der Weise gewonnen, dass man die Fette und Oele mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlauge wurde eingeengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenproduct bei der Seifenfabrikation (Saponifications-Glycerin) gewonnen wird. — Die weitaus grössten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien, sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vortheil, dass nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direct die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprocess mit Wasserdampf auf der Unterlauge schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlauge wird bei niedriger Temperatur (im Vacuum) eingedampft, bis sie das spec. Gewicht 1,15 zeigt und nun mittels gespannter Wasserdämpfe auf 110° erhitzt. Es destilliren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fett-

säuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagirt, wird die Temperatur der überhitzten Wasserdämpfe auf 180° gesteigert. Es destillirt nun mit den übergelassenen Wasserdämpfen reines Glycerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glycerin zu condensiren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glycerin, welches durch Erhitzen im Vacuum concentrirt wird. — Früher versuchte man, durch chemische Agentien (Oxalsäure, Schwefelsäure etc.) das bei der Verseifung mit Basen (Kalk) gewonnene Glycerin zu reinigen; man sah aber bald ein, dass ein wirklich reines Präparat nur durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden kann.

Das reine, wasserfreie Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, von rein süßem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 1,264 bei 15° . An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählig Feuchtigkeit an und wird specifisch leichter. Die hygroskopischen Eigenschaften des Glycerins sind der Grund, weshalb dasselbe auf die Haut gebracht lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glycerin (mit 30% H_2O) abgegeben werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glycerin als Conservierungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulniss unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glycerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Krystallmasse. Ein Glycerinkrystall genügt, um eine grosse Quantität abgekühlten Glycerins beim Hineinwerfen augenblicklich krystallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glycerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destillirt dann bei 290° . Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen schon unterhalb 290° in Acrolein und Wasser.

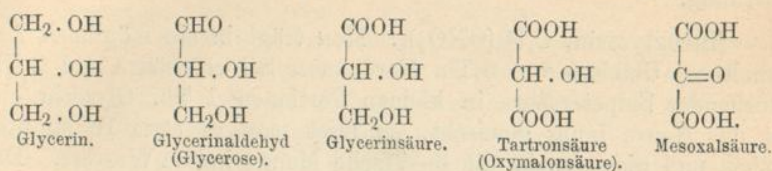


Der Glycerindampf ist brennbar, ebenso die Zersetzungsproducte des Glycerins, so dass sowohl beim Verflüchtigen als auch beim Verbrennen das Glycerin keinen Rückstand hinterlässt. Mit Wasser und Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen; nicht aber mit Aether, Chloroform und fetten Oelen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Carbonsäure, Salicylsäure, Alkaloide, Kupferhydroxyd, Bismuthhydroxyd, Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd, Arsenigsäureanhydrid u. a. m.

Bei der Oxydation bleibt der Character der im Glycerin enthaltenen alkoholischen Gruppen vollkommen gewahrt: Die beiden pri-

mären alkoholischen Gruppen gehen in Carboxylgruppen, die secundär alkoholische Gruppe geht in die Ketongruppe über.

Oxydationsproducte des Glycerins.



Die werthvollen Eigenschaften des Glycerins, nämlich, dass es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, dass es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, ausserdem seine conservirenden Eigenschaften, haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Consumartikel gemacht. Man benützt es u. a. zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellirthon, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten; als Schmiermaterial für Uhren etc., zum Conserviren und Einschliessen von anatomischen bezw. microscopischen Präparaten; zum Conserviren von Arzneistoffen, z. B. Lymphe, zur Aufnahme von Fermenten, z. B. Pepsin. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hectographen; mit Mennige oder Bleiglätte giebt es Kitte von grosser Plasticität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglycerin und Dynamit. Das Glycerin des Arzneibuches ist reines, 14—16% Wasser enthaltendes Glycerin. Es verhält sich im Allgemeinen ebenso wie das besprochene wasserfreie Präparat. Sein spec. Gew. ist = 1,225—1,235.

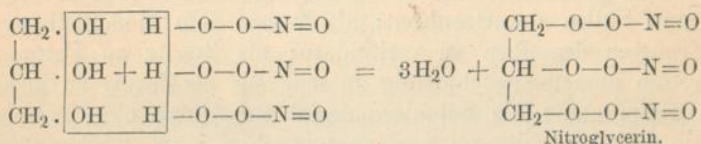
Prüfung. Mit 5 Th. Wasser verdünnt, werde es weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) oder Chlorcalciumlösung (Oxalsäure) verändert. In einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und entzündet soll es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen (Calcium, Alkalien). — 1 ccm Glycerin werde mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit alsdann 3 Tropfen Silbernitratlösung zugegeben. Innerhalb 5 Minuten darf in der Mischung weder eine Färbung, noch eine Ausscheidung stattfinden (Acrolein, arsenige Säure). — Wird 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch verbreiten (Ammoniaksalze). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Man hüte sich, unverdünntes Glycerin mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie *Kalium perman-*

ganicum, *Acidum chromicum*, *Acidum nitricum*, zusammen zu mischen, da die Oxydationen leicht unter Explosion verlaufen! Ist eine solche Mischung nicht zu umgehen, so bewerkstellige man sie unter starker Abkühlung mit Eis oder einer Kältemischung.

Nitroglycerin, $C_3H_5(ONO_2)_3$. Man trägt in ein möglichst kalt gehaltenes Gemisch von 6 Th. Nordhäuser Schwefelsäure und 2 Th. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 Th. Glycerin ein. Ist das Ganze innig gemischt, so lässt man es etwa 10 Minuten stehen und giesst es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Der Name Nitroglycerin für diese Verbindung ist ein falscher. Dieselbe ist kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureäther des Glycerins. Die Reaction verläuft wie folgt:



Dies wird dadurch bewiesen, dass das Nitroglycerin durch Aetzalkalien in Glycerin und Salpetersäure gespalten wird; ein Verhalten, das keinem Nitroderivat eigen ist.

In reinem Zustande explodirt das Nitroglycerin nur durch Stoss und Schlag, in unreinem aber bisweilen freiwillig ohne jede äussere Veranlassung. Es ist aus diesem Grunde vom Bahntransport ausgeschlossen und muss stets an Ort und Stelle bereitet werden. Dynamit ist mit etwa dem 3fachen seines Gewichtes aus Nitroglycerin imprägnirte Infusorienerde (Kieselguhr). Es hat den Vorzug, durch Schlag nicht zu explodiren, es entzündet sich nur durch künstliche Zündung. Da seine Wirkung etwa die 8fache des Schiesspulvers ist, da es ferner durch Feuchtigkeit nicht leidet, so findet es in der Sprengtechnik ausgedehnte Verwendung.

In der Medicin führt das Nitroglycerin auch die Namen *Glonoïn* und *Angioneurosin*.

Fette und Oele.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind es neutrale Aether des Glycerins mit kohlenstoffreichen organischen Säuren. Vorzugsweise sind in ihnen enthalten Glycerinäther der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Ausserdem kommen vor Glycerinäther der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure, ferner der Erucasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. a. m.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinäther von mehr fester Consistenz; der Oelsäureglycerinäther dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man pflegt daher „Oele“ die an Oelsäureglycerinäther reichen, flüssigen Fette zu nennen, während die mehr Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinäther enthaltenden je nach ihrer Consistenz „Fette“ oder „Talge“ heissen.

Sie sind sämmtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders öereich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Thierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt namentlich bei den animalischen Fetten durch Ausschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraction der letzteren mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch sehr häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll (Ol. Olivar. viride, Ol. Lauri), ferner durch Gallenfarbstoffe (Bärenfett). Der Farbstoff des Leberthrans (Lipochrom) ist noch nicht näher bekannt. Die animalischen Fette enthalten häufig noch Cholesterin, einen zur aromatischen Reihe gerechneten Alkohol. Sie lösen sich sämmtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol krystallisirt werden. In Wasser sind sie unlöslich; sie werden durch dieses aber in kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung freier Säuren und Glycerin (s. S. 381) zerlegt. Wenn die frei gewordenen Fettsäuren einen unangenehmen Geruch besitzen, so bezeichnet man diesen Verseifungsvorgang mit dem Ausdruck „Ranzigwerden“. Das spec. Gewicht aller Fette und Oele ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Ricinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser mehr. In frischem Zustande reagiren die meisten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Oele, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nussöl haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt, sich zu verdicken und allmählig einen elastischen Firniss zu geben. Diese bezeichnet man mit dem Namen der trocknenden Oele. Bei diesem Vorgang wird unzweifelhaft Sauerstoff aufgenommen, genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destillirt werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von Acrolein (s. S. 382), „sie brennen an“ und nehmen dann einen eigenthümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette verseift, d. h.

es bilden sich die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin.

Adeps, Schweineschmalz. Das Schwein, *Sus Scropha domestica*, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direct unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der Bauchhöhle, namentlich am Netz (omentum) und an den Nieren abgesetzte, der Schmeer, ist von etwas härterer Consistenz. Letztere, der Schmeer, ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des pharmazeutischen Schweineschmalzes. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in möglichst kleine Würfel, wäscht diese mit destillirtem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen mit Fliesspapier in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abcolirt und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepresst. Im Rückstand bleiben die sog. Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weisseres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt; um seine Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffine. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40% Stearin- bezw. Palmitinsäureglycerinäther und 60% Oelsäureglycerinäther.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei von gleichmässiger weicher Consistenz und schmelze zwischen 36–42° zu einer klaren, farblosen, nicht ranzig riechenden Flüssigkeit. (Wasser, mineralische Verunreinigungen, Stärke werden sich durch Trübung verrathen.) — Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln roth gefärbt erscheinen. (Bei unerlaubt hohem Säuregehalt oder Zusatz von Stearinsäure würde Entfärbung eintreten.) — Werden 2 Th. Schweineschmalz mit 3 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist so lange gekocht, bis eine klare Lösung erfolgt ist, so soll beim Erwärmen mit 50 Th. Wasser und 10 Th. Spiritus eine klare Lösung sich ergeben. (Ungelöst bleiben würden Mineralöle, Paraffine.)

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit: Das im Winter gesammelte ist besser und haltbarer als Sommerfett; im Allgemeinen wird auch das Fett männlicher Thiere dem von weiblichen vorgezogen. Ebenso ist das Fett schlecht genährter oder kränklicher Thiere weniger werthvoll als dasjenige kräftiger und gesunder Thiere.

Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es empfiehlt sich daher, dasselbe wasserfrei in Porzellangefässen, noch besser in Blasen aufzubewahren.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (*Ovis aries*) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Auslassen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglycerinäther; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Oelsäureglycerinäther. Es ist ein weisses, härthliches Fett, das bei ungefähr 47° klar schmilzt. Es soll eigenthümlich „bockig“, aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verräth sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. Wird 1 Th. geschmolzener Hammeltalg mit 5 Th. warmem Weingeist geschüttelt und nach dem Erkalten abgegossen, so darf der Weingeist durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser nicht getrübt werden, auch darf die Mischung Lackmuspapier nicht verändern. (Freie Fettsäuren, die entweder absichtlich zugesetzt oder in ranzigem Talg enthalten sind.)

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressung gewonnene fette Oel von süssen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestossen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Pressplatten (30—35°) unter starkem Druck gepresst. Süsse Mandeln enthalten etwa 55% fettes Oel, durch Pressen werden etwa 50% gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45% fettes Oel, durch Pressen werden meist zwischen 35—40% erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Oele vor, ausserdem werden oft billigere Oelsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nussöl, Arachidenöl, substituirt. (Verschneiden!)

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süssen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum grössten Theile (80—90%) aus Oelsäureglycerinäther neben geringen Mengen (10—20%) Palmitin- und Stearinsäureglycerinäther. Aus diesem Grunde bleibt es auch bei -10° noch flüssig; zwischen -10 und -20° verdickt es etwas, der grösste Theil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spec. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Werden 2 ccm Mandelöl mit einer Mischung aus 1 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salpetersäure kräftig durchschüttelt, so soll eine weissliche, keineswegs braun oder roth gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weisse Masse und einen fast farblosen flüssigen Antheil scheidet (Elaidinprobe). Diese Probe characterisirt das Mandelöl ziemlich von allen Oelen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Oel der Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei roth, Arachidenöl, Mohnöl geben nicht festes Elaidin, sondern schmierige Massen.

Oleum Jecoris, Leberthran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (*Gadus Morrhua*) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Anwendung geringer Wärme gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Leberthran ein Gemenge von etwa 70% Oelsäureglycerinäther und etwa 25% Palmitinsäureglycerinäther mit geringen Mengen Stearinsäureglycerinäther. Es scheinen auch freie Fettsäuren vorhanden zu sein, wenigstens reagiren alle Thrane schwach sauer. — Ausserdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,01%). Die Farbstoffe des Leberthrans werden zu den Lipochromen gerechnet.

Prüfung. Es sei ein blankes, hellgelbes Oel von eigenthümlich thranigem, aber nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Mit Spiritus befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde durch Leberthran schwach geröthet. Wird eine Lösung von 1 Tropfen Leberthran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an. Dieselbe rührt wahrscheinlich von Gallenfarbstoffen her und ist ein Beweis, dass der Thran wirklich aus

Fischlebern gewonnen ist, nicht aus anderen Organen. — Wird der Leberthran längere Zeit einer Temperatur von 0° ausgesetzt, so soll er nur wenig oder gar keine festen Bestandtheile (Stearinsäureglycerinäther) abscheiden, widrigenfalls liegt eine Verfälschung mit anderen, Stearinsäureglycerinäther enthaltenden Oelen vor.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Massstabe cultivirte Oelbaum, *Olea Europaea*, liefert Früchte, deren Fruchtfleisch (*pericarpium*) ausserordentlich reich (bis zu 33% seines Gewichtes) an fettem Oel ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die Anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepresst. Das so gewonnene Oel ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmem Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungferöl“. Aus den Pressrückständen werden durch Anrühren mit heissem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Oeles gewonnen. Die nunmehr noch in den Presskuchen hinterbleibenden Oelreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, dass man die Rückstände einer fauligen Gährung überlässt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschliesslich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70% Oelsäureglycerinäther und etwa 30% Palmitinsäure- und Arachinsäureglycerinäther. Ausserdem enthält es geringe Mengen Cholesterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Oele von Aix, Nizza, Gallipoli.

Oleum Olivarum des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigenthümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen. Das spec. Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spec. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nussöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920—0,930). — Bei etwa 10° fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse.

Prüfung. Mischt man gleichviel Salpetersäure und Schwefelsäure und schüttelt 2 Th. des erkalteten Säuregemisches einen Augenblick mit einer Mischung aus 1 Th. Schwefelkohlenstoff und 1 Th. Olivenöl, so darf nach dem Absetzen der Säureschicht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine grüne oder rothe Zone sich nicht bilden (es würden geben: Sesamöl rothe, Baumwollsamöl grünliche, Bucheckernöl röthlichgelbe Färbung).

Zur Versüssung des Olivenöls sollen bisweilen Zusätze von Bleiacetat (Bleizucker) gemacht werden. Eine derartige Verunreinigung erkennt man leicht nach dem Ausziehen mit verdünnter Essigsäure durch Schwefelwasserstoff.

Oleum Olivar. commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äusserlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gährung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Pressrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglycerinäther enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Oleum Ricini, Ricinusöl. Die Samen von *Ricinus communis* enthalten etwa 50% fettes Oel, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung des enthülsten Samens erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die werthvollere Sorte; heiss

gepresstes Oel ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Ricinusöl besteht vorwiegend aus dem neutralen Glycerinäther der Ricinusölsäure (Ricinolsäure). Daneben enthält es geringe Mengen von Aethern anderer Fettsäuren. Vor allen anderen Oelen characterisirt es sich durch sein hohes spec. Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in conc. Essigsäure. Es gehört ausserdem zu den trocknenden Oelen.

Es sei von blassgelblicher Farbe, sein spec. Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so zähe, dass es sich in Fäden ausziehen lässt. Bei 0° trübt es sich unter Abscheidung krystallinischer Flocken, bei -18° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigenthümlichen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünnen Schichten ausgebreitet, langsam ein.

Prüfung. Mit conc. Essigsäure und wasserfreiem Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss klar mischen. — Desgleichen löst es sich in 1—3 Th. Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Oele anzeigen.) — Werden 3 cem Ricinusöl in 3 cem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 cem conc. Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so darf die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Oele, namentlich Sesamöl).

Abgesehen von der Medicin findet das Ricinusöl in Form von Ricinusölschwefelsäure Anwendung zum Hervorrufen der Farbe (Aviviren) in der Türkischrothfärberei.

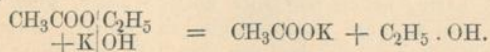
Lanolinum, Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den Fetten zu rechnen, weil sie kein Glycerinester ist, vielmehr aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin (Cholesterin oder Cholestearin ist ein Alkohol $C_{25}H_{43}.OH$) besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sog. Wollschweiss, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureäthern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Centrifugiren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgeschieden und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heisst *Lanolinum anhydricum*; durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 30% Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als Lanolin schlechthin in den Handel.

Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen fast unverseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wurde es von *Liebreich* als Salbengrundlage empfohlen. Es hat die Eigenschaft, fast sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen.

Seifen.

Die Säureäther werden, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit ätzenden Basen gespalten; man erhält dabei die zugehörigen Alkohole und das Salz der betreffenden Säure. So entstand durch Behandeln des Essigsäureäthyläthers mit Kalilauge neben essigsäurem Kalium Aethylalkohol.



Die natürlich vorkommenden Fette und Oele haben wir gleichfalls als Säureäther, und zwar als Aether des Glycerins mit gewissen

Fettsäuren kennen gelernt; als solche verhalten sie sich beim Behandeln mit Basen dem eben genannten Essigäther ganz analog, sie werden gleichfalls unter Bildung des zugehörigen Alkohols, des Glycerins und der Salze der betreffenden Säuren zerlegt. Dieser Spaltungsprocess, den wir beim Glycerin (S. 381) näher besprochen haben, wird Verseifung genannt, weil die dabei resultirenden Salze der Fettsäuren im gewöhnlichen Leben den Namen Seifen führen. — Von Basen, welche bei der Verseifung practisch in Frage kommen, sind zu merken Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Calciumhydrat, Magnesiumhydrat und Ammoniak. Je nachdem man zur Verseifung die eine oder die andere dieser Basen in Anwendung zieht, erhält man die Kaliumsalze, Natrium- etc. Salze der betreffenden Fettsäuren, welche dann nach den Basen die Namen Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- oder Ammoniakseifen führen. Von diesen sind in Wasser löslich die Kali- und die Natronseifen; Kalk- und Magnesiaseifen sind in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche leicht zur Zerlegung neigen. — Als Seifen im eigentlichen Sinne des Wortes versteht der Laie überhaupt nur die in Wasser löslichen und schäumenden Kali- und Natronseifen. Generell ist hervorzuheben, dass das Kaliumhydrat die Neigung hat, Seifen von weicher Consistenz zu bilden; es sind daher die sog. „Schmierseifen“ durchweg Kaliseifen, während das Natriumhydrat feste, harte Seifen liefert, die „Kernseifen oder Natronseifen“. Auch die Art der Fettsäuren ist nicht ohne Einfluss auf die Consistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt, z. B. Buttersäure, geben weichere Seifen (*Sapo e butyro*) als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Oelsäure zeigt die Tendenz, weiche Seifen zu bilden.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiss gesättigte Seifenlösungen gelatiniren beim Erkalten (Opodeldoc), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heissem. Versetzt man eine wässrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so entzieht dieses der Seife das Wasser; — die Seife scheidet sich unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen“. Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Practisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, dass man entweder Fette oder Oele, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Oelsäure (Oleïn) mit wässrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht ein dicklicher Brei, der „Seifenleim“, welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife noch Wasser, alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Dass die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, dass der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öliger Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und

des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Verunreinigungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wässrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz (man salzt sie aus), dass die Seife sich unlöslich abscheidet. Sie wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge“ abgehoben, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und in Formen (Riegel) gegossen. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 20% Wassergehalt heissen Kernseifen. Neuerdings wird die Seife von der ihr anhaftenden Lauge durch Centrifugiren befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äusseren Aussehens minderwerthige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60%), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Theil des Fettes durch billige Harze, z. B. Colophonium ersetzt. Letzteres, wie wir später sehen werden, aus mehreren Säuren bestehend, giebt mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg; die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Cocosöl. Die medicinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft grosse Mengen von Harzseife.

Gute Seife muss vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes Fett, noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, dass die Seife sich fettig anfühlt und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, dass beim Betupfen der Seife mit Mercurichloridlösung ein gelber Fleck von Mercurioxyd entsteht. — Sie muss ferner in destillirtem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 110° C. bestimmt; mehr als 25% Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Oele lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Leberthran, am leichtesten das Cocosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluss die Concentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn noch zu concentrirt sein.

In wenig Wasser lösen sich die Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie — so nimmt man vorläufig an — zersetzt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so dass sie vom spülenden Wasser weg-

geschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren abgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Sapo medicatus, medicinische Seife. Zu 120 Th. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählig ein geschmolzenes Gemisch von 50 Th. Olivenöl und 50 Th. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 Th. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmässiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählig 200 Th. destill. Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmässiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Theilchen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrirte Lösung von 25 Th. Chlornatrium und 3 Th. krystall. Soda in 80 Th. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destill. Wassers mehreremale ab, presst sie dann vorsichtig aber scharf zwischen Filtrirpapier und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift wäre Folgendes hinzuzufügen: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung zu beschleunigen, der Wasserzusatz, die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. Bevor man die Seife aussalzt, überzeugt man sich davon, dass auch alles Fett wirklich verseift ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so muss man unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter erhitzen, bis vollständige Verseifung erreicht ist. — Das Arzneibuch lässt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den Zweck, etwa im Kochsalz enthaltene Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden. — Die Verseifung muss in einem Porzellangefäss vorgenommen werden; das angewendete Wasser muss destillirtes sein.

Prüfung. Die medicinische Seife sei weiss und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wässrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung nicht geröthet werden (freies Alkali).

Sapo kalinus, Kalischmierseife. 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist in der Wärme verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein solcher würde auf andere Oele, z. B. Thran schliessen lassen), frei von Knötchen und Körnchen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Diese Kaliseife ist stets zu dispensiren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Oelen, namentlich Leinöl, Hanföl, Thran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt.

Kalkseifen und Magnesiumseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Thatsache, dass kalk- und magnesiahaltige Wässer zum Waschen sich wenig eignen (harte Wässer), ferner auch die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Oele können auch durch andere Basen, z. B. durch Bleihydroxyd, verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glycerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Die letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer werthvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medicinische Verwendung. — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Empl. Lithargyri*, *Empl. Cerussae* und *Empl. fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Oelen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen *Emplastra* des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Cantharidenpflaster, englisches Pflaster, sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medicin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, um so mehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgelöst werden. Die Darstellung der Pflaster geschieht practisch in der Weise, dass die vorgeschriebenen Fette oder Oele mit der betreffenden möglichst feingepulverten Base (Bleioxyd, Bleiweiss, Mennige) unter Zusatz von etwas Wasser (*Empl. fuscum* wird ohne Wasserzusatz dargestellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Oelen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (*Malaxiren*) entzogen werden kann. Benutzt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des *Empl. adhaesivum Ph. G. ed. I* aus Oelsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im Allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Oele stets Gemenge von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, während die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

Emplastrum Lithargyri oder *Plumbi*, Bleipflaster. Gleiche Theile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparirte Bleiglätte werden unter

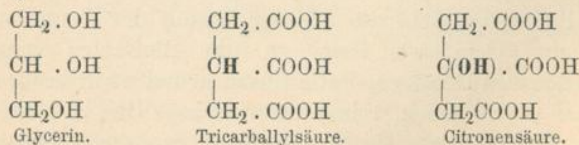
beständigem Umrühren und bisweiligem Eingiessen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleicarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung ziemlich ohne Einfluss sind. Das Wasser hat den doppelten Zweck, eine zu hohe Erhitzung des Gemisches zu verhüten und dann durch Bildung von Bleihydroxyd ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) die Verseifung zu bewirken. Das Bleipflaster besteht im Wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsäurem und palmitinsäurem Blei.

Emplastrum Cerussae, Bleiweisspflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiss hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiss enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleicarbonat war und ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluss. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 Th. Bleipflaster und einer Anreicherung von 7 Th. Bleiweiss mit 2 Th. Olivenöl unter Zusatz kleiner Mengen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleicarbonat.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 Th. fein gepulverte Mennige mit 60 Th. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, bläuliche Dämpfe (von Acrolein) zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaction und die Pflasterbildung ist vollendet.

Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser nothwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch beschafft, dass ein Theil des Glycerins in Acrolein und Wasser zerfällt, und in der That enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Acrolein. Ferner enthält die Mennige Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Beide geben höchstwahrscheinlich Sauerstoff ab und verwandeln sich zum Theil in Bleisuboxyd Pb_2O , welches vielleicht die Ursache der schwarzen Färbung des Mutterpflasters ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Pflaster immer heller, vielleicht, weil das darin enthaltene schwarze Bleisuboxyd sich wieder zu Bleioxyd oxydirt.

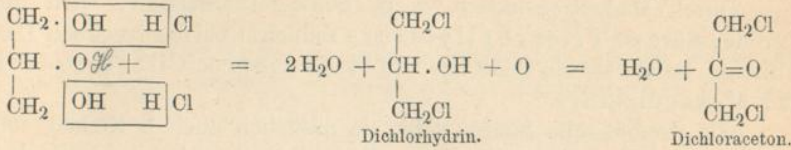
Ersetzen wir im Glycerin die drei OH-Gruppen durch Carboxylgruppen, so gelangen wir zu der dreibasischen Tricarballylsäure. Diese hat für uns insofern Bedeutung, als sich von ihr die practisch wichtige Citronensäure ableitet, welche als Oxytricarballylsäure aufgefasst werden kann.



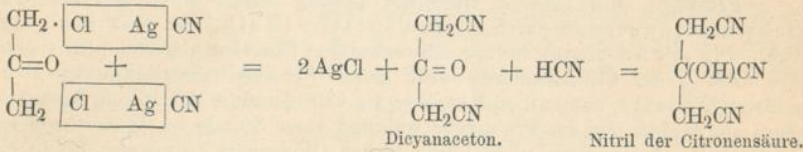
Oxytricarballylsäure, Citronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, *Acidum citricum*, kommt in freiem Zustande im Saft der Citronen, in den Johannisbeeren, Preiselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren,

in der Kuhmilch vor. Da es gelang, die Citronensäure synthetisch darzustellen, so existirt über ihre Constitution kaum noch ein Zweifel.

Synthese. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin, welches bei der Oxydation in Dichloraceton übergeht.



Durch Behandeln mit Silbercyanid geht letzteres in Dicyanaceton über; lässt man auf dieses nascirende Blausäure einwirken, so entsteht das Nitril der Citronensäure, welches durch Kochen mit Wasser in citronensaures Ammon übergeht.



Practisch wird die Citronensäure noch gegenwärtig aus dem Saft der Citronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweissstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide neutralisirt. Der hierbei sich abscheidende unlösliche citronensaure Kalk wird gesammelt, mit heissem Wasser (s. u.) gewaschen und in mit Blei gefütterten Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt die Citronensäure in grossen Krystallen aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden.

Es ist Aussicht vorhanden, dass sich die Citronensäure demnächst auf anderem Wege wird gewinnen lassen. Gewisse Schimmelpilze (*Citromyces*) haben die Fähigkeit, Lösungen von Glucose (Traubenzucker) in Citronensäure zu spalten.

Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Krystallen, die bei etwa 165° schmelzen, an der Luft beständig sind, schwach erwärmt aber verwittern und zerfallen.

1 Th. Citronensäure löst sich in 0,54 Th. Wasser oder in 1 Th. Spiritus, auch in circa 50 Th. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wässrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt sehr zur Schimmelbildung; letztere kann man jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz verhindern.

Von der ihr in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass ihr Kalksalz in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man

daher eine Citronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich citronensaurer Kalk als weisser Niederschlag aus, der sich während des Erkaltes wieder löst.

Durch Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, wird die Citronensäure zu Tricarbaldehylsäure reducirt; bei der trocknen Destillation liefert sie ein Gemenge von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure.

Als dreibasische Säure giebt sie natürlich auch 3 Reihen von Salzen, dieselben heissen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im Allgemeinen leicht löslich, die von anderen Basen sich herleitenden schwerer löslich oder unlöslich.

Prüfung. Die 10%ige wässrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Kalk) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaction abgestumpfte wässrige Lösung der Citronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Citronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probirrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Salze der Citronensäure.

Das neutrale Natriumcitrat, $C_6H_5Na_3O_7$, entsteht durch Sättigen von Citronensäure mit Natriumcarbonat oder -bicarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Krystallisirt mit $5H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hygroscopisch.

Das neutrale Kaliumcitrat, $C_6H_5K_3O_7$, entsteht in der gleichen Weise aus Citronensäure und Kaliumcarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfliesslich.

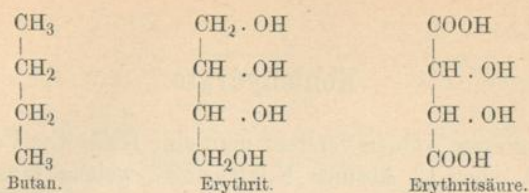
Das neutrale Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, ein krystalinisches weisses Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$, ist in dem von dem Arzneibuch recipirten Präparat *Magnesium citricum effervesces* enthalten. Es krystallisirt aus Wasser mit $14H_2O$.

Das neutrale Ferricitrat, $C_6H_5O_7Fe + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Citronensäure erhalten und bildet einen Bestandtheil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammonicitrat giebt es eine haltbare Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.

Vier- bis sechswerthige Verbindungen.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$, Phycit. Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwerthige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farbenflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagnei* gefunden. Er krystallisirt in grossen weissen quadratischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süssen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure.



Arabit, $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, ein vom normalen Pentan sich ableitender fünfwerthiger Alkohol, entsteht durch Reduction der Zuckerart Arabinose.

Sechswerthige, vom Hexan C_6H_{14} sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ sind mehrere bekannt. Die wichtigsten sind Mannit und Dulcit.

Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, bildet den Hauptbestandtheil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von *Fraxinus Ornus*. Er entsteht ferner bei der sog. schleimigen Gährung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregährung in geringen Mengen gebildet (s. Milchsäure). Practisch wird er gewonnen, indem man die natürliche *Manna*, welche etwa 30 % Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Krystallisation bringt. Der Mannit krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln oder in rhombischen Prismen. In Wasser und in heissem Alkohol ist er leicht löslich, viel weniger in kaltem Alkohol, in Aether ist er unlöslich; die wässerige Lösung schmeckt rein süß. Durch Oxydation liefert er zuerst Mannitsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, dann Zuckersäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$. Durch Reduction geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, dass der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Dulcit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagascar stammenden Dulcit-*Manna* vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er bildet sich bei der Reduction einiger Zuckerarten, z. B. der Laktose. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere Schleimsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ verwandelt.

Sorbit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswerthiger Alkohol.

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten sechsatomigen Alkoholen steht eine Klasse von Körpern, welche wir mit dem Namen der Glucosen zusammenzufassen pflegen. Mit diesen stehen in engstem Zusammenhange die Gruppen des Rohrzuckers und der Cellulose. Alle drei genannten Gruppen umfasst man mit dem gemeinsamen Namen der „Kohlehydrate“.

Kohlehydrate.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe von Verbindungen, meist mit 6 oder 12 Atomen Kohlenstoff, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss der Zusammensetzung des Wassers enthalten, welche also mit anderen Worten doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome enthalten. Zu ihnen gehören wichtige Naturproducte, namentlich des pflanzlichen Stoffwechsels: die Zuckerarten, die Stärke und die Cellulose.

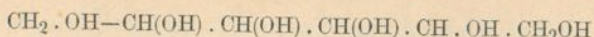
Man theilt sie ein in:

1. Monosaccharide, d. h. einfache Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$.
2. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerartige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.
3. Nicht zuckerartige Polysaccharide der Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.

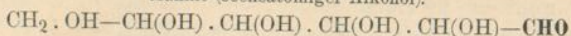
Die nähere Zusammensetzung der sub 1 und 2 angeführten Kohlehydrate ist in den letzten Jahren für die Mehrzahl derselben sichergestellt worden. Die einzelnen Glieder der Kohlehydratgruppe stehen zu einander in mannigfachen Beziehungen, zum Theil können sie in einander übergeführt werden. Allen gemeinsam ist, dass sie beim Erhitzen in Kohlenstoff und in Wasser zerfallen. — Characteristisch ist ferner für die Kohlehydrate, dass die löslichen derselben sich gegen das polarisirte Licht verschieden verhalten; einige lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, einige nach links ab, einige sind auch optisch inactiv. — Mit Phenylhydrazin geben namentlich die Glieder der sub 1 und 2 angeführten characteristische Verbindungen.

$C_6H_{12}O_6$ Glucosen.	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzuckergruppe.	$C_6H_{10}O_5$ Cellulosegruppe.
Dextrose r^0	Rohrzucker r^0	Cellulose
Laevulose l^0	Milchzucker r^0	Stärke
Galactose r^0	Maltose r^0	Dextrin r^0
Sorbin l^0	Trehalose r^0	Inulin
	Melitose	Glycogen
		Gummi, Bassorin.

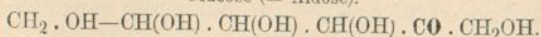
I. Monosaccharide, Glucosen, Gruppe des Traubenzuckers. Die Glieder dieser Gruppe haben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und sind aufzufassen als die Aldehyde oder Ketone sechsatomiger Alkohole. Diejenigen mit Aldehydgruppen nennt man „Aldosen“, diejenigen mit Ketongruppen „Ketosen“.



Mannit (sechsatomiger Alkohol).



Glucose (= Aldose).



Fruchtzucker (= Ketose).

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die Glucosen zu „Osazonen“ genannten Verbindungen. Jede Zuckerart bildet ein besonderes Osazon, welches sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt meist ganz bestimmt characterisirt. Durch geeignete Behandlung können aus den Osazonen die Zuckerarten wieder gewonnen werden.

Versuch. Man versetzt eine warme, etwa 10%ige Lösung von Glucose (Traubenzucker) mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Das Gemisch färbt sich sofort gelb; beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung feiner gelber Nadeln des Glucosazon's $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Schmelzpt. 205° . (Phenylhydrazinprobe auf Harnzucker.)

Glucose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, kommt in vielen süßen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen, vor und bildet einen Hauptbestandtheil des Honigs. Im thierischen Organismus ist er bei pathologischen Zuständen (*Diabetes mellitus*, Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich wird er gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker (Invertzucker), fabrikmässig wird er durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 Th. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisirt nun die Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Thierkohle und dampft sie im Vacuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weisser Krystallkrusten (krystall. Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen lassen sich zweckmässig aus Honig gewinnen. Letzterer, im Wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Laevulose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht krystallisirenden Theil, die Laevulose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser krystallisirt der Traubenzucker mit 1 Mol. H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal weniger süß als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, dass er Fehling'sche Lösung, sowie Wisnuth in alkalischer Flüssigkeit reducirt. Auf dieses Verhalten

gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Durch Reduction wird er in Mannit übergeführt. — Der Traubenzucker ist direct vergährbar und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Fruchtzucker, Laevulose, Fructose, $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süssen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Antheil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker ist ein Gemenge gleicher Theile Dextrose und Laevulose. Um reine Laevulose darzustellen, versetzt man eine auf 0^0 abgekühlte Lösung von Invertzucker mit Kalkhydrat. Unter diesen Umständen fällt die Kalkverbindung der Laevulose unlöslich aus, während diejenige der Glucose (Dextrose) gelöst bleibt. Man vertheilt die mit Eiswasser gewaschene Laevulosekalkverbindung in Wasser, zersetzt sie durch Einleiten von Kohlensäure und bringt die Lösung im Vacuum zur Trockne. Bei der Oxydation geht die Laevulose in Zuckersäure, schliesslich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf Fehling'sche Lösung und auf Wismuth in alkalischer Flüssigkeit reducirend und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab (l^0). Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der Dextrose, so dass Gemische aus gleichen Theilen Dextrose und Laevulose linksdrehend wirken (daher der Name „Invertzucker“).

Laevulose wird neuerdings den Diabetikern zum Versüssen der Speisen und Getränke gereicht, weil diese Zuckerart von den Diabetikern besser ausgenutzt wird als Rohrzucker oder Glucose.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln!), wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Fermente auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.

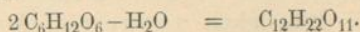


Galactose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reducirt leicht Fehling'sche Lösung und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r^0).

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* vor. Er reducirt Fehling'sche Lösung und dreht links (l^0).

II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$. (Zuckerartige Polysaccharide.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich als die extramolecularen Anhydride der vorigen auffassen.



Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) meist in Glieder der Glucosereihe über (Inversion oder Hydrolyse). — Direct gäh- rungsfähig sind sie nicht, sie können jedoch vergohren werden, nachdem sie durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in Glucosen verwandelt worden sind.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Saccharose, kommt in geringen Mengen in allen süssen Früchten vor, namentlich aber ist er im Saft des Zuckerrohres (von *Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht.

Die etwa 12% Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und zwar entweder durch Reibmaschinen in einen dünnen Brei verwandelt oder in Walzenpressen zerquetscht und der Saft aus diesem Brei entweder durch Pressen (Pressverfahren) oder durch Auslaugen mit Wasser und nachheriges Centrifugiren (Macerationsverfahren) abgeschieden. Neuerdings kommt das sog. Diffusionsverfahren immer mehr in Aufnahme. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel“ verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung in Diffusionsapparaten unterwirft. Es hat dies u. a. den Vortheil, dass die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der auf die eine oder andere Weise gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweissstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Stoffe, welche auf die Zuckertlösung zersetzend einzuwirken im Stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft unter Erwärmen auf etwa 80° Kalkmilch zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweissverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Theil niedergeschlagen; ein Theil des Kalkes verbindet sich ausserdem mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süss schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man lässt nun absetzen, zieht den klaren „geläuterten“ Saft ab und leitet Kohlensäure hinein. Dadurch wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumcarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Diese dünne Zuckertlösung wird nach dem Absetzen durch Filter von Thierkohle geleitet, in welchen ihr die färbenden Bestandtheile, sowie unorganische Salze und Kalk entzogen werden. Der so erhaltene „Dünnsaft“ wird nun in grossen Vacuumapparaten rasch bis zu einer gewissen Concentration eingedampft und nun als „Dicksaft“ nochmals der Filtration durch Thierkohle unterworfen, um die färbenden Substanzen möglichst zu entfernen. Der so behandelte Dicksaft wird nun nochmals in Vacuumpfannen concentrirt, bis er zu krystallisiren beginnt. Er scheidet sich nun in einen krystallisirenden Theil, die *Moscowade*, und in einen nicht krystallisirenden, braunen Sirup, die *Melasse*. — Die *Moscowade* wird in den Zuckerraffinerien durch nochmaliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die concentrirte, halb erkaltete Zuckertlösung in die bekannten conischen Zuckerformen, welche mit der Spitze, an welcher sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung grösserer Krystalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Antheile von *Melasse* zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. grössere Dichte zu geben, „gedeckt“, d. h. man giesst so oft concentrirte reine Zuckertlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder

abfließt. Schliesslich giebt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen bläulichen Ton, dreht ihm eine Spitze an und lässt ihn bei 25°, zuletzt bei 50° trocknen. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heisst „Raffinade“, der in einer Operation gewonnene „Melis“. Unter „Candis“ versteht man Zucker in besonders grossen Krystallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen krystallisirbaren Zuckers, welcher jedoch durch die in ihr enthaltenen unorganischen Salze (Kaliumverbindungen) am Krystallisiren verhindert wird. Früher stellte man aus ihr durch Gährung Alkohol, den sog. „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignete.

Gegenwärtig sind mehrere Verfahren practisch eingeführt zur Gewinnung dieses Melassezuckers. Das bekannteste ist das Elutionsverfahren. Nach diesem wird die Melasse in erwärmtem Zustande mit pulverförmigem gebranntem Kalk versetzt. Es entsteht eine trockne pulvrige Masse, welche allen Zucker in Form von in Alkohol unlöslichem basischem Kalksaccharat enthält. Durch Ausziehen desselben mit heissem Alkohol werden die störenden Verunreinigungen entfernt. Durch Auflösen des Kalksaccharates in heissem Wasser und Behandeln mit Kohlensäure erhält man dann krystallisirbaren Zucker. — Ausser diesem Verfahren sind in den Raffinerien noch mehrere andere im Gebrauche.

Aus der Melasse des Zuckerrohres, unter den Namen *Sirupus hollandicus* oder *Sirupus communis* früher officinell, wird durch alkoholische Gährung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunklen leuchtet er. Er löst sich in etwa $\frac{1}{3}$ Th. Wasser, auch in Alkohol auf, in Aether ist er unlöslich. Die wässerige Lösung ist neutral, von rein süßem Geschmack, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und lenkt die Ebene des polarischen Lichtes nach rechts ab (r^0). Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker), die mit der Zeit wieder krystallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° geht er in eine dunkelbraune, eigenthümlich riechende, nicht krystallisirbare Masse, in „Caramel“ über; wässerige Caramellösungen werden unter dem Namen Zuckercouleur zum Färben von Bier, Liqueuren etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, geht der Rohrzucker Saccharate genannte Verbindungen ein, z. B. Kalksaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. Dieselben sind zum Theil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen (z. B. mit Kochsalz, vereinigt er sich zu schön krystallisirenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, er besitzt auch, wie schon erwähnt wurde, keine reducirenden Eigenschaften. Durch Einwirkung von Fermenten (Diastase) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er in ein Gemisch von gleichen Theilen Dextrose und Laevulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heisst Invertzucker, weil er wegen des grösseren specifischen Drehungsvermögens der Laevulose links dreht. Der Invertzucker

hat ebenso wie Dextrose und Laevulose reducirende Eigenschaften und ist auch direct gährungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endproduct Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in einem halben Theil Wasser ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältniss klar mischen lässt (Farbstoff, namentlich Ultramarin). Sowohl wässrige wie spirituöse Zuckerlösungen sollen ohne Einfluss auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wässrige 5%ige Lösung werde durch Silbernitrat, wie durch Baryumnitrat höchstens opalisirend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom pharmaceutischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benutzte Ultramarin mit Säuren, schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, *Saccharum Lactis*, Lactose, kommt in einigen thierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugethiere vor.

Die Milch der Säugethiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85 bis 88% Wasser, 3—4% Casein, 4—6% Fett und 3—6% Milchzucker. — Casein und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig vertheilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Casein durch Lab abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Casein den Milchzucker in Lösung enthalten. Beim Verdampfen der Molken krystallisirt derselbe in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Krystallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte, weisliche Krystalle, die in 7 Th. Wasser von 15° oder in gleichen Theilen siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung schmeckt nur wenig süß; sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab (r°) und reducirt *Fehling'sche* Lösung sowie Wismuthsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direct gährungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten (Diastase) oder verdünnten Säuren wird er in Galactose und in Dextrose gespalten, welche beide direct gährungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schliesslich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker, ausgesetzt.

Prüfung. Wird 1 g Milchzucker mit 10 ccm verdünntem Weingeist $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so darf das Filtrat beim Vermischen mit 1 Raumtheil absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,03 g Rückstand hinter-

lassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Malz oder Diastase auf Stärke und ist daher im Malzextract enthalten. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in feinen weissen Nadeln. Rechts drehend (r^0) reducirend, süß schmeckend.

Trehalose oder *Mycose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Schmeckt süß und dreht rechts (r^0).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$, ist in der australischen Manna enthalten. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß und dreht rechts (r^0).

Cellulosegruppe ($C_6H_{10}O_5$)_n; nicht zuckerartige Polysaccharide.

Die Glieder dieser Gruppe können ihrer empyrischen Formel nach als die intramolekularen Anhydride der Glucosen aufgefasst werden. $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass die wahren Formeln dieser Körper Multipla der Formel $C_6H_{10}O_5$, also $(C_6H_{10}O_5)_n$ sind, so dass die Glieder der Cellulosegruppe jedenfalls eine complicirtere Zusammensetzung haben als diejenigen der Rohrzuckergruppe.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, bildet den Hauptbestandtheil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandtheil des Holzes, der Baumwolle, des Flachsens, Hanfes, Papiers. Reine Cellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohproduct enthaltenen Fremdstoffe (organische Basen, Salze etc.) entfernt. — Die in grossen Mengen technisch durch die gleiche Behandlung von Spähnen weicher Hölzer erzeugte Cellulose (Holzstoff) ist ein Gemenge von Cellulose und Lignose. — Reine Cellulose ist rein weiss und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerther Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrirpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, ausserdem der Fäulniss nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für die wichtigsten Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch characterisirt sich die Cellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (*Schweizer'sches* Reagens), sie unterscheidet sich dadurch von der ihr sonst ähnlichen Lignose. Durch Jod wird sie

nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie grosse Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Cellulose resultiren die unter der trockenen Destillation des Holzes aufgeführten Producte. Kurze Zeit hindurch mit conc. Schwefelsäure behandelt, geht sie in Amyloid über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod violette Färbung giebt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von conc. Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandelt ist, heisst Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Dextrin über. Behandelt man Cellulose mit starker Salpetersäure, oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureäther der Cellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrocellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, dass sie mit furchtbarer Kraft explodiren. Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ ist in Aether löslich und dient unter dem Namen „Colloxylin“ zur Darstellung von Collodium. Pentanitrocellulose $C_6H_5(NO_3)_5$ ist in Aether unlöslich und findet unter den Namen „Schiessbaumwolle“ oder „Pyroxylin“ in der Sprengtechnik Verwendung.

Collodium. 400 Th. roher Salpetersäure werden mit 1000 Th. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellangefäss vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 Th. gereinigter Baumwolle hinein und lässt das Ganze 24 Stunden lang bei $15-20^\circ$ stehen. Darauf bringt man die Mischung auf einen Trichter und überlässt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuss abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Collodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, hierauf gepresst und bei 25° getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe, in Trockenschränken vorgenommen, eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Product ist Colloxylin oder Trinitrocellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$. Zur Darstellung von Collodium löst man 2 Th. Colloxylin in einer Mischung von 42 Th. Aether und 6 Th. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Menge höher nitrirter Verbindungen bleiben ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Collodium hinterlässt beim Verdampfen ein sog. Collodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medicin, um die Luft von Wunden oder Körperteilen abzuschliessen; ausserdem wird es in grossen Mengen in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sog. Collodiumballons benutzt. Wie alle Aether enthaltenden Präparate ist auch das Collodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung grösste Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Aether wegen nicht zur Collodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht bloß durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äussere Veranlassung explodirt.

Stärke, $C_6H_{10}O_5$, *Amylum*, kommt, einige ganz niedrige Cryptogamen ausgenommen, in allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsproduct angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluss von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (Laubblättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Lauborganen bereitet wird, so sind diese Theile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen) in vielen Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von *Maranta*).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form charakteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke möglichst vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Grösse der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Grösse der Stärkekörner für gewisse Pflanzen sehr charakteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiaceen). Im Allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind um einen excentrisch (d. h. um einen ausserhalb des Centrums) liegenden Punkt gruppiert. Die dunklen Streifen bestehen aus Cellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schroten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser angemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber

rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendirt und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Protein-substanzen (Eiweiss und Kleber), die ihr so noch beigemischt sind, entfernt man durch Gährung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überlässt. Nach wiederholtem Decantiren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, gepresst und dann in möglichst dünnen Schichten bei nicht über 60° getrocknet.

Im reinen Zustande bildet die Stärke ein weisses, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf und man erhält je nach der Quantität des Wassers einen dünneren oder consistenteren Schleim, welcher Stärkekleister genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in Dextrin, dann in Maltose, schliesslich in Glucose über. Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim blossen Erhitzen der Stärke auf etwa 250°. Auf letzteren Umstand ist die Thatsache zurückzuführen, dass die Krusten unseres Brodes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch charakterisirt sich die Stärke dadurch, dass sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösung tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkekleister als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei sich bildende blaue Verbindung wird Jodstärke genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Auch Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür verhindern das Eintreten der blauen Färbung. In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke producirt. Erstere steht im Preise höher und wird namentlich für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Letztere, die Kartoffelstärke, wird besonders zur Herstellung von Backwaaren (Pudings, Torten etc.) geschätzt.

Amylum Triticum, Weizenstärke, ist ein feines weisses Pulver, welches bei 150facher Vergrösserung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend grösser sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend grösser und mehr oval. Der Aschengehalt der Stärke darf 1% nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 Th. Wasser gekocht gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenz-papier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigenthümlichen Geruch.)

Inulin, $C_6H_{10}O_5$, Alantstärkemehl, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenii* vor. Es ist in heissem Wasser

ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, ist in den Lebern der Säugethiere enthalten. Es wird durch Jod braun gefärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Dextrose.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, Stärkegummi, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsproduct der Stärke und bildet sich aus dieser beim Erhitzen auf $200-250^{\circ}$, ferner aus der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke (s. vorher). Im Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten vor, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. — *Leiocom* oder *Leiogomme* ist durch einfaches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, *Gommeline* wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die conc. wässrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie hat rechts drehende (r^0) Eigenschaften (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wässrigen Lösung gefällt. Jodlösung giebt mit reinem Dextrin nicht blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (*Fehling'sche* Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reducirt. Das Dextrin wird gegenwärtig in grossen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen anderen Gebrauchszwecken.

Medicinische Verwendung findet es namentlich zu chirurgischen Verbänden.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter diesem Namen werden eine Reihe pflanzlicher Producte zusammengefasst, welche amorph und durchscheinend sind und mit Wasser zu einem klebrigen Schleim aufquellen, aus dem sie durch Alkohol wieder gefällt werden. Das wichtigste Gummi, das *Gummi arabicum*, ist das Calciumsalz der Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$ und stammt von *Acacia mimosa* oder *A. Senegal* ab. Es löst sich im doppelten Gewicht Wasser vollkommen zu einem hellgelben Schleim auf, welcher von neutralem Bleiacetat nicht, von basischem Bleiacetat aber schon in grosser Verdünnung stark getrübt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwer löslichen, braunen, gelatinösen Masse. — Die hauptsächlichste Verfälschung des arabischen Gummis ist Dextrin. Man

erkennt es am besten an den stark rechts drehenden Eigenschaften der wässerigen Lösung.

Das *Kirschgummi* enthält Metarabinsäure (Cerasin) $C_6H_{10}O_5$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin, $C_6H_{10}O_5$.

Bassorin, $C_6H_{10}O_5$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandtheil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, dass es in Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt daher in Wasser nur auf.

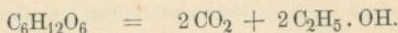
Fäulniss und Gährung.

Wenn ein organischer, eiweissartiger Körper an irgend einem Punkte eine Zersetzung erleidet, welche sich von diesem Punkte aus ohne äusseres Zuthun nach und nach über seine ganze Masse verbreitet, so sagen wir „er fault“. Nur eine Anzahl solcher organischen Verbindungen, welche neben Stickstoff zugleich Schwefel enthalten, also hauptsächlich die unter dem Namen der Eiweiss- oder Proteïnsubstanzen zusammengefassten, sind fäulnissfähig, die Summe der übrigen nicht. So ist das Faulen von Eiweissstoffen (Eiweiss, Fleisch etc.) eine bekannte Thatsache; Essigsäure, Alkohol, Zucker, Cellulose faulen dagegen nicht, sie enthalten eben weder Stickstoff noch Schwefel. Als Ursache der Fäulniss wird gegenwärtig angenommen, dass die stets in der Luft vorhandenen Keime mikroskopischer Organismen (Fäulnissbakterien) auf die fäulnissfähige Substanz gelangen und deren Zerfall durch ihre in manchen Fällen rapid schnelle Entwicklung veranlassen. Der bei jeder Fäulniss sich entwickelnde üble Geruch ist auf die Bildung flüchtiger schwefel- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen zurückzuführen. — Indessen ist das Zustandekommen von Fäulniss an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Vor allen Dingen ist die Gegenwart von Wasser unbedingt nothwendig. Wasserfreie Eiweisskörper faulen nicht, weshalb man Eiweiss, Fleisch, Caseïn in trockenem Zustand bringt (Conserven), um sie vor Fäulniss zu schützen. Ferner findet Fäulniss nur innerhalb gewisser Temperaturen, am günstigsten zwischen $20-35^{\circ}$ statt; unterhalb 0° und oberhalb 100° tritt Fäulniss nicht ein. Darauf gründet sich beispielsweise die Conservirung von Fleisch und anderen Eiweissstoffen durch Kälte bezw. durch Erhitzen. Auch der Luftzutritt spielt eine gewisse Rolle. Hat nämlich der Sauerstoff zu einem faulenden Körper ungehinderten Zutritt, so verläuft der Fäulnissprocess ungemein schnell, die betreffenden Verbindungen gehen allmählig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak über; man nennt ihn dann Verwesung. Bei mangelndem Luftzutritt erfolgt die Fäulniss auf Kosten des Sauerstoffs der betreffenden organischen Substanzen, es bilden sich dabei Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, man nennt diesen Process „Vermoderung“. Als solche wird z. B. die Umwandlung des Holzes früherer Vegetationen in die fossilen Kohlen aufgefasst. — Die nicht fäulnissfähigen Körper können ihrerseits klassificirt werden in gährungsfähige und nicht gährungsfähige. Erstere sind solche, welche bei der Einwirkung eines Gährungserregers (Ferment) in bestimmte, meist einfachere Körper gespalten werden. Zu ihnen gehören namentlich die Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke, und manche Alkohole. In der Regel ist das Gährungsproduct einfacher zusammengesetzt als das vergohrene Material, z. B. Alkohol C_2H_5OH einfacher als Zucker $C_6H_{12}O_6$, bisweilen jedoch führt die Gährung auch zu complicirteren

Verbindungen, wie dies das Entstehen der Buttersäure $C_4H_6O_2$ aus Milchsäure $C_3H_6O_3$ zeigt. Wir verstehen also unter Gährung einen Vorgang, bei welchem ein nicht fäulnissfähiger Körper durch Einwirkung eines Gährungserregers in bestimmte andere Verbindungen gespalten wird. Die die Gährung erregende Substanz wird Ferment genannt und ist entweder ein ungeformter Eiweisskörper (Enzym) oder ein organisirtes Wesen (Pilz). Eine und dieselbe gährungsfähige Substanz kann unter verschiedenen Bedingungen, namentlich unter dem Einflusse verschiedener Fermente, sehr verschiedene Producte liefern. Zucker kann Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure geben. Je nach dem bei der Gährung resultirenden Hauptproduct unterscheidet man alkoholische oder geistige Gährung, essigsäure, milchsäure, buttersäure, schleimige etc. Gährung. Am besten von allen ist die alkoholische Gährung untersucht.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gährung sind folgende Punkte von Einfluss: Die zu vergärenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu concentrirt sein. So vergährt z. B. eine dünne Zuckерlösung sehr leicht, während eine concentrirte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muss in gewissen Grenzen liegen. Im Allgemeinen verlaufen alle Gährungen am besten zwischen 15 und 35°. Unter 0° und über 100° hört jede Gährung auf. Es beruht hierauf das Aufkochen gärender Sirupe. Von günstigem Einflusse auf die Gährung ist ferner die Anwesenheit sog. Nährstoffe, d. h. phosphorsaurer und Ammoniaksalze. — Schädlich beeinflusst, bezw. aufgehoben wird die Gährung durch zu hohe Concentration der zu vergärenden Substanzen, ferner durch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen; endlich durch Anwesenheit gewisser Chemikalien. Zu diesen gehören Arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Chlorzink, Phenole, Salicylsäure, Benzoësäure, Zimmtsäure, Borsäure u. a. m.

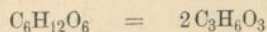
Alkoholische Gährung wird durch den Pilz *Saccharomyces cerevisiae* veranlasst. Direct gährungsfähig sind die Glucosen von der Formel $C_6H_{12}O_6$, von denen namentlich der Traubenzucker in Betracht kommt. Die Gährung verläuft nach der Gleichung



Zuckerarten der Rohrzuckergruppe, sowie die Glieder der Stärkegruppe sind nicht direct vergärrbar, sie müssen vielmehr vorher in Glucosen umgewandelt werden. Dies geschieht in der Praxis meist durch Diastase, ein in keimender Gerste enthaltenes Ferment. Die Gährung findet am besten zwischen 15 und 20° statt. Durch Anwesenheit anderer Pilzarten werden als Nebenproducte die Fuselöle gebildet.

Essigsäuregährung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus acetius* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gährung erfolgt am besten zwischen 20—25°. Sollen zucker- oder stärkehaltende Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muss der Essigsäuregährung die alkoholische Gährung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sog. Essigälchen, *Anguilulae aceti*, als Trübung auf. Dieselben verbrauchen die Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Zusatz von Alkohol oder Erwärmen auf 80° macht ihrem Dasein ein Ende.

Milchsäuregährung findet unter dem Einfluss eines stäbchenförmigen Fermentes *Bacillus acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweisssubstanzen (Casein) statt. Die Glucosen vergären direct zu Milchsäure, die



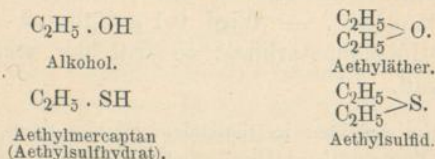
Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glucosen übergeführt werden. Die Gährung verläuft am besten zwischen 30 und 35°. Bedingung ist, dass die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO, NaHCO₃), da sonst Buttersäuregährung eintritt.

Buttersäuregährung entsteht leicht aus Milchsäuregährung, wenn die bei dieser gebildete Milchsäure nicht durch Alkalien (ZnO, NaHCO₃) gebunden wird. Sie wird durch ein vom Milchsureferment verschiedenes, gleichfalls stäbchenförmiges Ferment *Bacillus butyricus* bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50°.

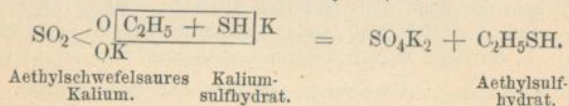
Schleimige Gährung. Traubenzucker wird durch diese Gährung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Sie wird bedingt durch die Thätigkeit des Pilzes *Bacterium gelatinogenum seu gummosum*. Digitalisinfusa, ferner dünne Zuckerlösungen, namentlich Limonaden (*Limonade purgative* u. a.) werden bisweilen ein Opfer dieser Gährung und bilden dann eine kaum aus den Gefässen fließende Gallerte, welche sich in meterlange Fäden ziehen lässt.

Schwefelverbindungen.

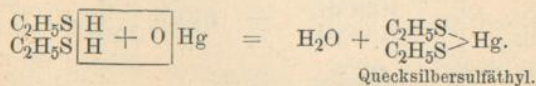
Geradeso, wie in der unorganischen Chemie den Oxyden und Hydroxyden der Metalle Sulfide und Sulphydrate entsprechen, so entsprechen in der organischen Chemie den Alkoholen die Mercaptane und den Aethern die Thioaether



Mercaptane, Alkylsulphydrate erhält man practisch durch Destillation aetherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfhydrat, z. B.



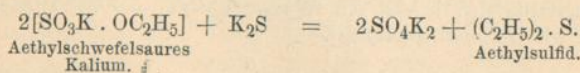
Die Mercaptane sind farblose, knoblauchartig, meist widerlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Ihren Namen (von *mercurium captans*) haben sie daher erhalten, dass sie sich mit Quecksilberoxyd zu krystallisirenden Verbindungen vereinigen.



Methylmercaptan, CH₃.SH, farblose bei 20° siedende Flüssigkeit.

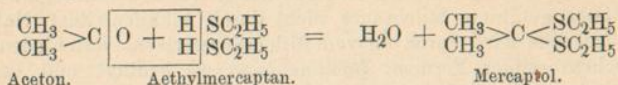
Aethylmercaptan, C₂H₅.SH, farblose bei 36° siedende Flüssigkeit.

Thioaether, Alkylsulfide, entstehen durch Destillation aetherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid

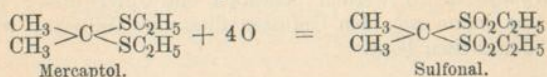


Es sind farblose, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, in Wasser unlöslich, welche sich mit Quecksilberoxyd nicht verbinden.

Sulfonalum, Sulfonal, Dimethylsulfondimethylmethan. Mischt man Aceton mit Aethylmercaptan und sättigt diese Lösung mit Salzsäuregas, so entsteht unter Abspaltung von Wasser eine Mercaptol genannte Verbindung.



Oxydirt man das Mercaptol mit Kaliumpermanganat, so schieben sich zwischen die Schwefelatome und die Aethylgruppen je 2 Sauerstoffatome ein. Man erhält die „Diäthylsulfondimethylmethan“ oder Sulfonal genannte Verbindung,



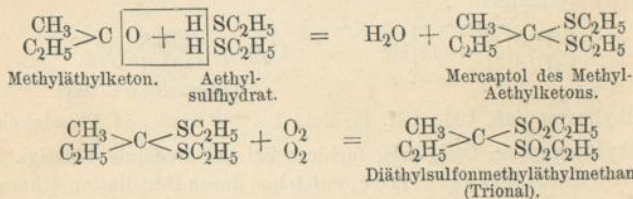
welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein dargestellt werden kann.

Farblose, geruchlose und geschmacklose Krystalle, beim Erhitzen völlig flüchtig, in 500 Th. kaltem oder 15 Th. siedendem Wasser, ferner in 65 Th. kaltem oder 2 Th. siedendem Weingeist, ebenso in 135 Th. Aether löslich. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125—126°. — Wird 0,1 g Sulfonal im Probirrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Mercaptan auf.

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Mercaptan, Mercaptol). — Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 cem der nach dem Erkalten filtrirten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Mercaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

Aufbewahrung. Vorsichtig; Gebrauch als Schlafmittel.

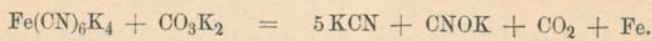
Trional, Diäthylsulfonmethyläthylmethan wird erhalten, wenn man Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan) mit Methyläthylketon condensirt und das entstehende Mercaptol durch Kaliumpermanganat oxydirt.



Farblose Krystalltafeln, in 320 Th. Wasser löslich, bei 76° schmelzend. Als Hypnoticum wie Sulfonal gebraucht.

Tetronal, Diäthylsulfondiäthylmethan. Diäthylketon wird mit Aethylmercaptan condensirt und das entstandene Mercaptol mit Kaliumpermanganat condensirt.

Von ihren Salzen ist das wichtigste das Kaliumcyanid oder Cyankalium KCN. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kalihydrat erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz mit Potasche dar.



Man entfernt das abgesetzene, feinvertheilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Thon und erhält ein durch etwas cyansaures Kalium verunreinigtes Cyankalium.

Das Cyankalium bildet ein weisses Salz. In Wasser ist es leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigenthümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

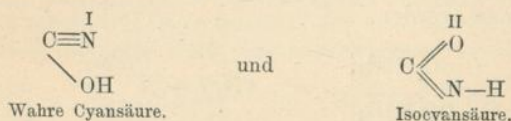
In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen, da es die Eigenschaft hat, mit sonst unlöslichen Metallcyaniden lösliche Doppelverbindungen zu bilden. Es wird ferner als Reduktionsmittel benutzt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht und selbst in cyansaures Kalium übergeht.



Die Aether der Cyanwasserstoffsäure haben wir schon unter dem Namen der Säurenitrile oder Cyanide besprochen, z. B. den Methyläther CH_3CN als Acetonitril kennen gelernt.

Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel CNOH für die Cyansäure entsprechen zwei mögliche Structurfälle.



Die nach Formel I zusammengesetzte Verbindung nennt man die wahre Cyansäure, die der Formel II entsprechende Isocyansäure, es ist jedoch noch nicht gewiss, von welcher Formel sich die gewöhnlichen Derivate der Cyansäure ableiten.

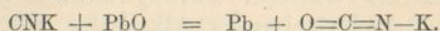
Cyansäure, $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, entsteht durch Destillation der polymeren Cyanursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ und bildet eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nur unter 0° beständig ist. Ueber 0° geht sie, bisweilen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weisse, undurchsichtige Masse — in Cyamelid über. Mit Metall-

hydroxyden bildet sie Salze — Cyanate — es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob dieselben mit den gewöhnlichen cyansäuren Salzen identisch sind. Die Aether der wahren Cyansäure heissen Cyanätholine. Nur der Aethyläther ist gegenwärtig näher untersucht, und zwar durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanchlorid erhalten worden.



Isocyansäure, $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$, ist in freiem Zustande bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt dagegen an, dass die bekannten oder sog. gewöhnlichen cyansäuren Salze sich von dieser Säure ableiten.

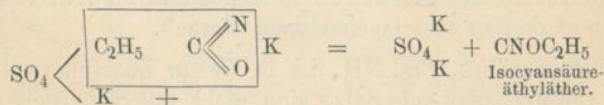
Kaliumisocyanat $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{K}$ wird durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser mit leicht reducibaren Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, erhalten.¹



Die übrigen Salze der Isocyansäure entstehen aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit anderen Salzen, z. B.

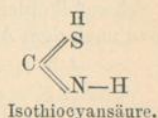
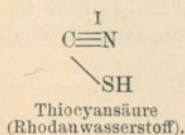


Die Aether der Isocyansäure, die gewöhnlichen Cyansäureäther, werden durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium erhalten, z. B.



Schwefelverbindungen des Cyans.

Ebenso wie bei der Cyansäure, so sind auch nach der empirischen Formel der Thiocyansäure CNSH zwei Structurfälle möglich.



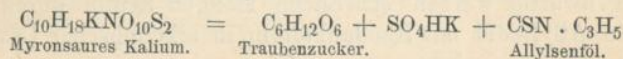
Thiocyansäure, $\text{CN}\cdot\text{SH}$, Rhodanwasserstoffsäure, wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stechend riechende, bei -12° erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst, sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen intensiv roth.

Thiocyansaures Kalium, CNSK , Rhodankalium, *Kalium sulfocyanatum*, wird durch Zusammenschmelzen von gelbem Blut-

Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destillirt werden.

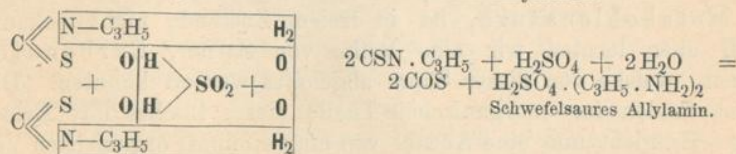
Butylsenföl, $\text{CSN}-\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, und zwar das vom secundären Butylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{OH}$ sich ableitende obiger Formel ist in dem ätherischen Öele von *Cochlearia officinalis* enthalten und auch künstlich dargestellt worden.

Allylsenföl, $\text{CSN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, *Oleum Sinapis*, ist das wichtigste aller Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glycosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums, enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein eiweissartiges Ferment, das Myrosin vor. In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl.



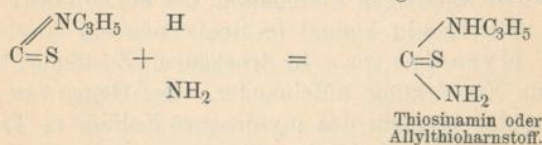
Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches specifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Oel von 1,016—1,022 spec. Gewicht. — Wird es der fractionirten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Antheile das oben angeführte spec. Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 150° sieden, andrenfalls liegen Zusätze von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff vor.

Prüfung. Werden unter guter Abkühlung 6 g reine Schwefelsäure zu 3 g Senföl allmählig und unter Umschütteln zugesetzt, so soll Schwefligsäuregas entweichen und eine hellgelbe klare Mischung hinterbleiben, welche allmählig zähflüssig, bisweilen krystallinisch wird und den scharfen Senfölgengeruch nicht mehr besitzt. Bei dieser Reaction bildet sich neben SO_2 noch Kohlenoxysulfid COS und Allylamin; letzteres verbindet sich mit der überschüssigen Schwefelsäure zu krystallinischem schwefelsaurem Allylamin.

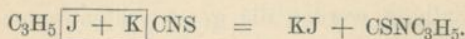


Mit 5 Raumtheilen Weingeist verdünntes Senföl werde durch Zutropfen von Eisenchloridlösung nicht verändert (Blaufärbung = Carbonsäure). — Werden 3 g Senföl mit 3 g Weingeist und 6 g Ammoniakflüssigkeit in einem Kölbchen zusammengeschüttelt, so soll die Mischung bei gewöhnlicher Tempe-

ratur nach einigen Stunden — schneller beim Erwärmen auf 50° — klar werden und gewöhnlich farblose Krystalle von Thiosinamin abscheiden. Die von diesen abgessene Flüssigkeit dampfe man in einem tarirten Schälchen im Wasserbade langsam ein und zwar giesse man nicht eher ein neues Quantum Flüssigkeit auf, bis der Ammoniakgeruch der verdampfenden Flüssigkeit verschwunden ist. Schliesslich bringe man alle Thiosinaminkrystalle aus dem Kölbchen event. durch Ausspülen mit etwas Alkohol hinzu und trockne im Wasserbade bis zu constantem Gewichte. Die Menge des erhaltenen Thiosinamins, welches nach dem Erkalten eine bräunliche krystallinische, bei 70° schmelzende Masse darstellt, betrage 3,25—3,50 g. Es besitze lauchartigen, aber nicht scharfen Geruch und löse sich in der doppelten Menge warmem Wasser zu einer neutralen, schwach, aber nicht andauernd bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. Die Bildung des Thiosinamins erfolgt nach der Gleichung



Gegenwärtig werden erhebliche Mengen Senföl durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung gewonnen.



Da wir das Rhodankalium als das Salz der normalen Thiocyan säure betrachten, so muss angenommen werden, dass bei dieser Reaction eine molekulare Umlagerung der normalen Thiocyan säure in die Isothiocyan säure stattfindet. Das so dargestellte Senföl ist mit dem aus Senfsamen erhaltenen vollkommen identisch, wenigstens sind bisher unterscheidende Merkmale nicht gefunden worden. Nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist indessen zum pharmaceutischen Gebrauche nur das aus Senfsamen destillierte zulässig.

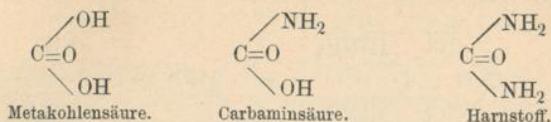
In der Hantirung mit Senföl ist die grösste Vorsicht am Platze, da dieser Körper ausserordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen ausserordentlich schädlich.

Derivate der Kohlensäure.

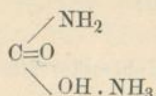
Das dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechende Hydrat CO_3H_2 , die Metakohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber lernten wir eine Reihe von Salzen, Carbonaten, kennen, welche von dieser Säure abgeleitet werden konnten. Dieselben fanden im unorganischen Theile dieses Buches ihre Erledigung. Es giebt nun eine Anzahl von unzweifelhaft organischen Verbindungen, welche sich in einfacher Weise von der Kohlensäure ableiten lassen.

Ersetzen wir eine Hydroxylgruppe der Kohlensäure mit dem einwerthigen Amidrest NH_2 oder beide Hydroxylgruppen durch

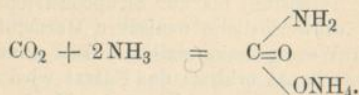
zwei Amidreste, so gelangen wir im ersten Falle zur Carbaminsäure, im zweiten Falle zum Carbamid oder Harnstoff.



Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Aether, welche sich von ihr ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das carbaminsaure Ammon,

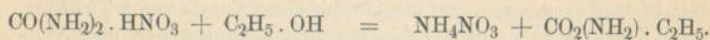


ist ein nie fehlender Bestandtheil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch directe Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit gasförmigem Ammoniak und bildet weisse, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.



Die Aether der Carbaminsäure werden Urethane genannt.

Urethanum, Urethan, Carbaminsäureäthyläther, $\text{CO}_2(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Aethylalkohol in geschlossenen Rohre auf $120-130^\circ \text{C}$.



Farblose Krystalle, bei $47-50^\circ$ schmelzend, zwischen 170 und 180° ohne Zersetzung siedend, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Als Schlafmittel empfohlen.

Harnstoff, Carbamid, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Urea, ist ein Product des

thierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Thiere, namentlich der fleischfressenden Säugethiere enthalten. Er ist ausserdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiß und in anderen thierischen Secreten und Excreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa $20-30 \text{ g}$. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von conc. Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Krystallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Es war die erste organische Verbindung, welche — von Wöhler 1828 — aus unorganischen Materialien dargestellt wurde.

krystallisirende Verbindungen, z. B. mit Kochsalz die Verbindung Harnstoff-Chlornatrium $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. In engem Zusammenhang mit dem Harnstoff steht die Harnsäure.

Thiosinamin, $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, Allylthioharnstoff. Wird, wie S. 410 angegeben, durch Einwirkung von Ammoniak auf ätherisches Senföl dargestellt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Farblose oder schwach gelblich gefärbte, bei 74° schmelzende Krystalle von lauchartigem Geruche. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und ist neutral. Zu subcutanen Injectionen bei Hautkrankheiten.

Harnsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, *Acidum uricum*. Dieselbe ist ein normaler Bestandtheil des Harnes der Fleischfresser und in besonders reichlicher Menge in den Excrementen der Schlangen und Vögel, sowie im Guano enthalten. Früher wurde sie fast durchweg aus Guano oder Schlangensexcrementen gewonnen. In jüngster Zeit ist sie auch künstlich dargestellt worden.

Die Harnsäure bildet ein geruch- und geschmackloses weisses mikrokrystallinisches Pulver, das in etwa 2000 Th. siedenden und 15,000 Th. kalten Wassers sich löst. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Ihrer Schwerlöslichkeit wegen scheidet sie sich nach dem Erkalten des Urins bei längerem Stehen aus diesem ab. Die aus Harnsäure und harnsauren Salzen bestehenden Sedimente sind körnig, meist röthlich gefärbt und pflegen Unkundigen bisweilen grosse Unruhe zu bereiten, indem sie dieselben meist für Anfänge von Gries- und Steinbildung halten. Die Abscheidung der Harnsäure kann jedoch auch schon innerhalb des Organismus selbst stattfinden und dann die Ursache zur Bildung von Blasen- oder Nierensteinen sein. Bisweilen kommt der Pharmaceut in die Lage, entscheiden zu müssen, ob ein solcher Stein Harnsäure enthält. Das gelingt am besten durch die sog. Murexidreaction. Eine minimale (stecknadelgrosse) Menge des Objectes wird in einem Porzellanschälchen mit conc. Salpetersäure übergossen und die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kalilauge aber blauviolett gefärbt wird. — Diese Reaction beruht darauf, dass durch Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure Purpursäure entsteht, deren Ammoniumsalz (Murexid) roth, deren Kaliumsalz prächtig violett gefärbt ist.

Scheidet sich die Harnsäure im Organismus in den Gelenken ab, so entsteht die als Gicht bekannte Krankheit. Die Gichtschmerzen werden wahrscheinlich durch die Reibung veranlasst, welche die ausgeschiedene Harnsäure an den Gelenken verursacht. Da das Lithium-, sowie das Piperazinsalz der Harnsäure von allen ihren Salzen die löslichsten sind, so werden Lithiumverbindungen und Piperazin als Specificum gegen Gicht angewendet.

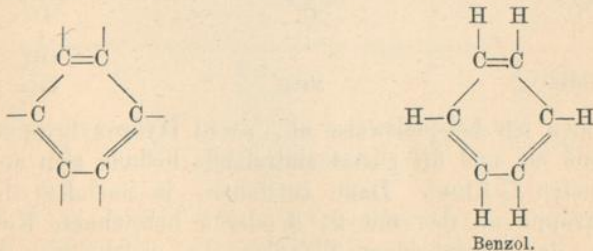
Seidenglänzende Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich, bitter schmeckend. Die Löslichkeit in Wasser wird durch gewisse Salze (Natr. benzoicum, salicylicum, cinnamylicum) sehr erhöht.

Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe.

Die Verbindungen der aromatischen Reihe haben ihren Namen daher erhalten, dass viele von ihnen angenehm riechen und in riechenden Oelen, Harzen und Balsamen aufgefunden worden sind. Von den Verbindungen der Fettreihe unterscheiden sie sich dadurch, dass ihnen ein höherer Procentgehalt an Kohlenstoff eigen ist, dass sie ferner beständiger sind als diese; endlich zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten durchgreifende Unterschiede, die wir im weiteren Verlaufe zum Theil kennen lernen werden. — Während den Verbindungen der Fettreihe eine durchweg reihenförmige, mehr oder weniger geradlinige Anordnung der Kohlenstoffatome (des Kohlenstoffskelettes) zugeschrieben wird, nehmen wir in den aromatischen Verbindungen das Vorhandensein eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffskelettes an. Wie wir alle Derivate der Fettreihe vom Methan ableiten konnten, so können wir alle aromatischen Verbindungen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 , das Benzol, zurückführen.

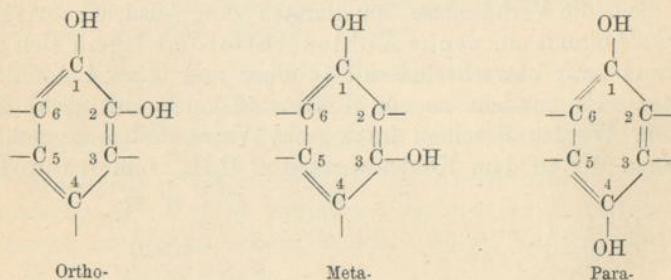
Ueber die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes existiren mehrfache Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die seiner Zeit von *Kekulé* angegebene Formel erlangt, weil sie nicht bloß alle einschlägigen Verhältnisse genügend zu erklären im Stande ist, sondern weil sie auch die Verhältnisse am klarsten zum Ausdruck bringt.

Kekulé nimmt an, sechs Kohlenstoffatome lagern sich ringförmig, und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten aneinander. Es entsteht so ein Kohlenstoffskelett mit sechs freien Affinitäten. Werden dieselben durch sechs Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 , zum Benzol.



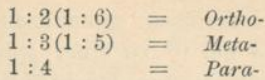
Aus dem Benzol entstehen nun die zahlreichen aromatischen Derivate dadurch, dass die Wasserstoffatome durch andere Atome

oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten Halogenatome (Cl, Br, J). Ferner Hydroxylgruppen — OH, Nitrogruppen — NO₂, Amidogruppen — NH₂, der Schwefelsäurerest — SO₃H, Radicale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, dass eine Fülle von Derivaten möglich ist, um so mehr, als ja nicht blos ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, unzweifelhaft isomer sein mit dem Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch den Aethylrest C₂H₅ entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C₈H₁₀. — Indessen kommt bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, welche mit dem Namen der Stellungs- oder Ortsisomerie bezeichnet wird. Ersetzen wir nämlich nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen anderen Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwerthig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituiert wird, in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituierenden Gruppen zu einander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Bisubstitutionsproducte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numerirt werden.



Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen treten substituierend ein und die zuerst eintretende befindet sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Bioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Parabioxybenzol unterscheidet. Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil der Stellung 1:2 diejenige 1:6

und der Stellung 1:3 diejenige 1:5 entspricht. Somit sind also für Bisubstitutionsproducte folgende Fälle möglich:

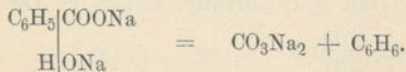


Diese Isomeren zeigen im Allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich meist nur physikalisch durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunktes u. s. w.

Bei Trisubstitutionsproducten compliciren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituierenden Gruppen untereinander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution durch den betreffenden Gruppen beigefügte Ziffern zu bezeichnen.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$.

Benzol, C_6H_6 , *Benzolum*, bildet sich beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren $3C_2H_2 = C_6H_6$ und ist stets im Steinkohlentheer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natronkalk.



Practisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlentheeres. Die Destillationsproducte des Steinkohlentheeres werden zunächst in 3 verschiedenen Fractionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis 180° übergehenden Antheile, welche specifisch leichter als Wasser sind. Die zwischen $180-250^\circ$ übergehenden Antheile sind specifisch schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und 400° destillirt ein grünlich gefärbtes Product, welches Grünöl (oder Anthracenöl) genannt wird.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandtheile aufgeführt, welche in den einzelnen Fractionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung.

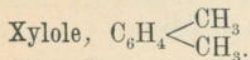
Leichtöl 180°	Schweröl $180-250^\circ$	Grünöl $250-400^\circ$
Benzol Toluol Xylol	Phenol Kresol Anilin Toluidin Naphthalin	Anthracen Phenanthren Pyren Chrysen.

Das Leichtöl wird zunächst nochmals destillirt, das Destillat, um die basischen und sauren Antheile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schliesslich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fractionirten Rectificationen aus sog. Colonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Princip der Alkoholdephlegmatoren construiert

und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $80,5^{\circ}$ siedet und bei 0° zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Entzündet brennt es mit leuchtender, russender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge! Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Oele, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, dass es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Massstabe zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, hat seinen Namen daher, dass es zuerst bei der Destillation gewisser Harze, namentlich von Tolubalsam, erhalten wurde. Gegenwärtig wird es durch fractionirte Destillation des Leichtöles gewonnen. Es ist dem Benzol äusserlich sehr ähnlich, siedet jedoch bei 111° und erstarrt auch noch nicht bei -20° . Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Benzoësäure.



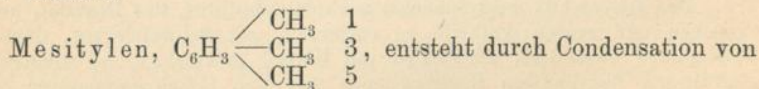
Sämmtliche drei möglichen Xylole sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fractionirte Destillation desselben gewonnene Rohxylo. Aus diesem werden sie durch umständliche chemische Operationen in reinem Zustande dargestellt.

Ortho-Xylo	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 2	S.-P. 142—143°.
Meta-Xylo	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 3	S.-P. 137°.
Para-Xylo	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	1 4	S.-P. 136—136°.

Sie sind sämmtlich aromatische, äusserlich einander sehr ähnliche Flüssigkeiten, die bei der Oxydation die betreffenden Phtalsäuren ergeben. Das Metaxylo wird bisweilen in der Medicin innerlich gegen Pocken verordnet.

Trimethylbenzole, C_9H_{12} .

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind nur zwei bisher bekannt.



Aceton; $3 CH_3-CO-CH_3 = 3 H_2O + C_9H_{12}$. Es ist ferner in den

hochsiedenden Antheilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 163° siedet.

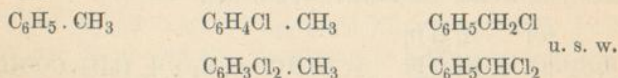
Pseudocumol, C_6H_5 $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} 1 \\ 3, \\ 4 \end{array}$ ist ebenfalls im Leichtöl ent-

halten und siedet bei 160° .

Cymol, C_6H_4 $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} 1 \\ 4 \end{array}$, Methylpropylbenzol, ist im römischen Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 170° siedende Flüssigkeit.

Halogenderivate.

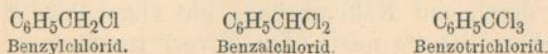
Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen. Und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituierung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seitenketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.



Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

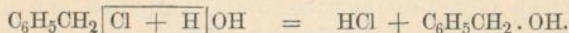
Bei der Chlorirung oder Bromirung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich und bei Gegenwart von Jod treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschliesslich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung des Moleküls wieder entfernen (sie sind wenig reactionsfähig). Die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen ebenso reactionsfähig wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlorderivate des Toluols $C_6H_5CH_3$ Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.



Dieselben entstehen alle dadurch, dass man gasförmiges Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chlorirtes Toluol. Bei dem hohen Atomgewicht des Chlors (35,5) giebt eine einfache Wägung genügenden Aufschluss darüber, ob die Reaction zu dem gewünschten Resultate vorgeschritten ist oder nicht.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, ist eine bei 176° siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ über.

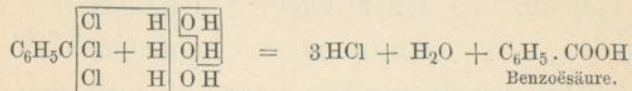


Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat geht das Benzylchlorid in Benzaldehyd über, bei der Oxydation liefert es Benzoëssäure.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, ist eine ungemein stechend riechende, bei 206° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° liefert es Benzaldehyd (Bittermandelöl). $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \swarrow O \\ \searrow H \end{array}$



Benzotrichlorid, $C_6H_5CCl_3$, ist eine bei 213° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoëssäure liefert.



Nitroderivate.

Alle aromatischen Verbindungen, also alle Derivate des Benzols, haben das gemeinsam, dass sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe — NO_2 austauschen. Die Reaction — Nitrirung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muss sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitriren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitriren ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure, sog. „Nitrirsäure“, so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann, zwei, auch drei Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Fettreste) werden nicht nitriert.

Die Nitrirung wird practisch in der Weise ausgeführt, dass man in die durch eine Kältemischung gut abgekühlte Salpetersäure oder Nitrirsäure den zu nitrirenden Körper tropfenweise unter Um-

rühren einträgt. Die gebildete Nitroverbindung löst sich in den meisten Fällen in dem conc. Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingiessen in eine grosse Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkrystallisiren rein erhalten. Durch Eintritt der Nitrogruppen erhalten alle Verbindungen sauren Character. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Amido-derivate übergeführt. Alle Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodiren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, *Essence de Mirban*, entsteht durch tropfenweises Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



Das Reactionsproduct wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destilliren über freiem Feuer zu heftigen Explosionen Veranlassung geben könnte, so destillirt man das Rohproduct mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rectificirt.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, dass man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduction geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. d.).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen *Essence de Mirban* zum Parfümiren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeathmet heftige Kopfschmerzen.

Dinitrobenzole, $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$.

Beim Nitriren mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Paradinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Sie krystallisiren sämmtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln, und unterscheiden sich voneinander durch verschiedenen Schmelzpunkt.

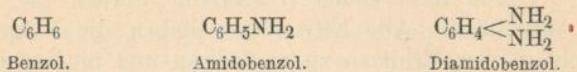
Nitrotoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Durch Nitriren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Ortho-nitrotoluol und ausserdem festes Paranitrotoluol. Beide können durch fractionirte Destillation getrennt werden. Bei der Reduction liefern sie Orthotoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \frac{1}{2}$ bzw. Paratoluidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \frac{1}{4}$.

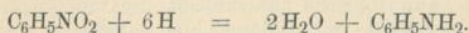
Amidoderivate.

Die Amidoverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffe mit Amidogruppen $-\text{NH}_2$ ab.



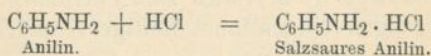
Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indess nur die im Kern substituirten Derivate Interesse.

Die Darstellung der Amidokörper geschieht fast ausschliesslich durch Reduction der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduction in die Amidogruppe umgewandelt werden. Practisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduction wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



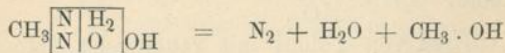
Das Reactionsproduct enthält neben dem salzsauren Salz der Amidoverbindung Zinnchlorür. Letzteres fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Krystallisiren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und gereinigt werden.

Alle Amidoverbindungen haben basischen Character. Sie geben wie das Ammoniak Salze durch directe Addition zu Säuren, z. B.

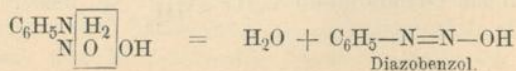


Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ etc.) wieder abgeschieden.

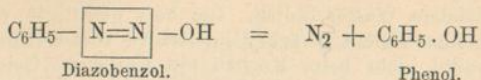
Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direct die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, z. B.



entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen, z. B.



Erst beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxyderivate (die Phenole) über:

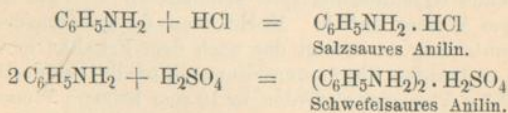


Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil* (Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheeres gefunden und schliesslich durch Reduction von Nitrobenzol gewonnen, nach welcher Methode es auch noch gegenwärtig dargestellt wird.

Die fabrikmässige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, dass Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.



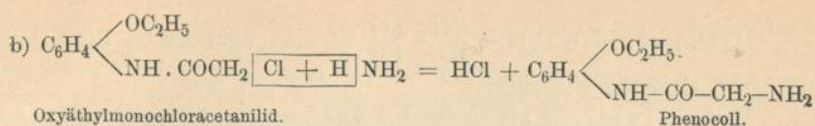
Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Aetzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestillirt. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; es siedet bei 184° . In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht verharzt es und nimmt eine dunkle Färbung an, durch Rectification über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; durch Chlorkalklösung wird es purpurviolett gefärbt. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es eine Base, welche durch directe Addition zu Säuren Salze giebt, z. B.



Das schwefelsaure Anilin ist ein Reagens auf Holzstoff, da letzterer durch wässriges Anilinsulfat gelb gefärbt wird (zum Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischer Verbindungen, namentlich organischer Farbstoffe, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinen und Chinaldinen.

Acetanilid, Antifebrin, entsteht theoretisch durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms der NH_2 -Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest CH_3CO . Practisch wird es dargestellt durch längeres Erhitzen gleicher Theile Anilin und Eisessig und darauffolgende Destillation:



Therapeutische Verwerthung findet nicht die freie Base, vielmehr werden deren Salze angewendet:

Phenocollum hydrochloricum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, farblose Krystalle, in 20 Th. Wasser löslich.

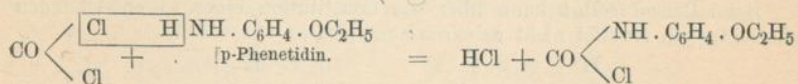
Phenocollum aceticum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, farblose Krystalle, in 3—4 Th. Wasser löslich.

Phenocollum salicylicum, Salocoll, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, farblose Krystalle, löslich in heissem Wasser.

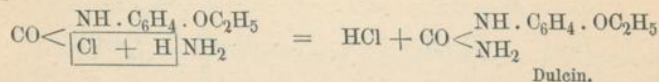
Die Phenocollsalze finden als Antineuralgica therapeutische Verwerthung.

Dulcin, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, Sucrol, p-Phenetolcarbamid, p-Aethoxyphenylharnstoff.

Lässt man auf Kohlenoxychlorid (Phosgen) p-Phenetidin einwirken, so erhält man ein chlorhaltiges Zwischenproduct, welches man durch Behandlung mit Ammoniak in Dulcin überführt:

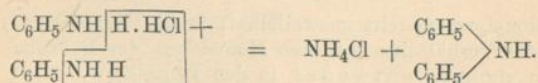


Phosgen.



Farblose, bei 173—174° schmelzende Krystallschuppen, in 800 Th. Wasser von 15° C. löslich. 200 Mal süsser als Zucker.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin erhalten.



Es bildet bei 45° schmelzende, nahezu farblose Krystalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpetersäureverbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in conc. reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige, blaue Färbung.

Toluidine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, Amidotoluole. Durch Reduction der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Orthotoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (1) ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° siedende Flüssigkeit.

Metatoluidin 1:3 siedet bei 197° und ist gleichfalls flüssig.

Paratoluidin 1:4 bildet weisse, tafelförmige Krystalle, welche bei 45° schmelzen und bei 198° siedend.

Alle diese Toluidine finden als Ausgangsmaterial für Farbstoffe ausgedehnte Verwendung.

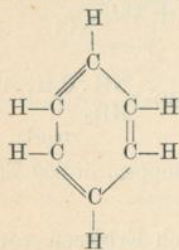
Xylidine, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$.

Die drei theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reducation der entsprechenden Nitroxylöle erhalten und sind sämtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden, im übrigen dem Anilin ähnlich sind.

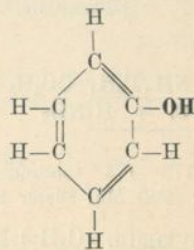
Phenole.

Die Wasserstoffatome des Benzols lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe $-OH$ ersetzen. Fassen wir vorläufig die Substituierung eines H-Atomes durch eine $-OH$ -Gruppe ins Auge.

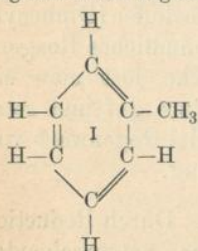
Beim Benzol selbst kann über die Constitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existiren:



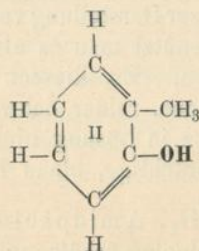
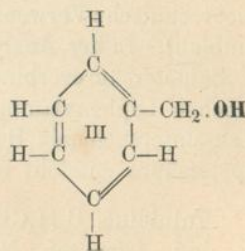
Benzol.

Oxybenzol
(Phenol).

Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



Toluol.

Methylphenol
(Kresol).

Benzylalkohol.

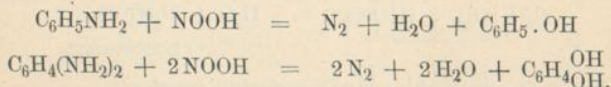
Diejenigen aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette (CH_3) eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen jedoch, welche die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir Phenole. — Die Phenole characterisiren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren bezeichnet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Carbolsäure“, ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure u. s. w. — Wir aber können die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Characteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe — COOH , fehlt.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

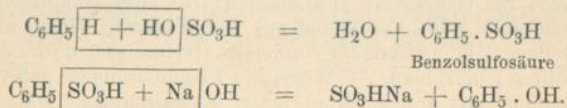
Einwerthige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wässriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH_2 -Gruppe in die OH -Gruppe umgewandelt.



2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aetznatron



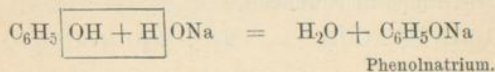
Die Disulfosäurederivate liefern nach dieser Reaction zweiatomige Phenole.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, Oxybenzol, Carbolsäure, *Acidum carbolicum*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird practisch aus dem Steinkohlentheer gewonnen.

Darstellung. Das zwischen 180 — 250° übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlentheeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, welche sich mit Phenol und Kresol zu wasserlöslichen Natriumsalzen verbindet. In der Ruhe scheidet sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um stets gelöste Kohlenwasserstoffe (Naphtalin) abzuscheiden, mit Wasser und versetzt die geklärte

Flüssigkeit mit geringen Mengen Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rectification unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, dass man durch das siedende Phenol trockene Luft hindurchleitet. Die zwischen 180—190° übergehenden Antheile enthalten vorzugsweise Phenol (Carbonsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man lässt das Destillat durch Abkühlung krystallisiren, presst das nicht erstarrende Kresol ab und destillirt den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Carbonsäure bewirken könnten.

Synthetische Carbonsäure wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natronhydrat (s. Bildungsweise Nr. 2) gewonnen. Das reine Phenol (Carbonsäure) krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen, eigenthümlich riechenden Nadeln, die bei 40—42° schmelzen und bei 178—182° sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wässrige Lösungen dagegen röthen blaues Lackmuspapier. Es löst sich in 15 Th. Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältniss löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) giebt es wasserlösliche Salze,



die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Reactionen. Wässrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutziggrüne Färbung ein, welche aber beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wässrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wässrige Phenollösungen geben schon in grosser Verdünnung mit freiem Brom einen krystallinischen weissen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OH}$.

In concentrirtem Zustande wirkt die Carbonsäure stark ätzend. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie in kurzer Zeit weisse Flecke und Gefühllosigkeit der betroffenen Parthien. — Sollte man durch Zufall mit conc. Carbonsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen. — In conc. Lösungen coagulirt sie Eiweiss. In verdünntem Zustande besitzt sie noch antiseptische Eigenschaften, d. h. sie ist ein tödtliches Gift für niedere Organismen (Bakterien) und ist daher ein wichtiges Material für antiseptische Wundbehandlung.

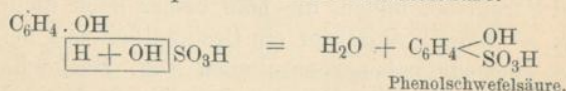
Innerlich genommen wirkt sie leicht toxisch. Bei längerem innerlichem Gebrauch von Carbonsäure nimmt der Urin eine tintenartige Färbung an. Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiss und schwefelsaures Natrium.

Während der Aufbewahrung nimmt die Carbolsäure sehr häufig eine röthliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquefactum. Obgleich die Carbolsäure erst in 15 Th. Wasser löslich ist, so geben doch 100 Th. geschmolzener Carbolsäure mit 10 Th. destillirtem Wasser eine klare und flüssig bleibende Lösung. Die Erklärung dieser Thatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreier Carbolsäure ergibt sich daraus, dass 10 ccm dieser Säure ohne Trübung bei 15° noch 2,3 ccm Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält die Carbolsäure wahrscheinlich mehr Wasser, als sie enthalten soll.

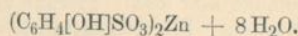
Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird von der Technik durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Aether dagegen klar auflöst. Ihr spec. Gewicht ist höher als das des Wassers. Ist nicht im Arzneibuche enthalten.

Phenolschwefelsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3H \end{matrix}$, Sulfocarbolsäure. Lässt man auf geschmolzenes Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so verbinden sich beide Körper zu Phenolschwefelsäure.



Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Orthophenolschwefelsäure, durch Erhitzen aber geht dieselbe in Paraphenolschwefelsäure $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot SO_3H$ [1 : 4] über. Die letztere bildet einen dicken Syrup, der bisher noch nicht krystallisirt erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als Zinc. sulfocarb. officinell.

Zincum sulfocarbolicum, Phenolschwefelsaures Zink,

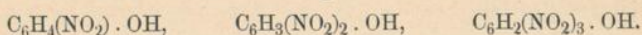


Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Paraphenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat das gut krystallisirende Baryumsalz dar und setzt dieses mit Zinksulfat um. Farblose oder schwach röthliche Krystalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$, *Bromol*. Zur Darstellung versetzt man eine Lösung von 1 Th. Phenol in 60 Th. Wasser mit einer Auflösung von 5 Th. Brom in 150 Th. Wasser und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus verdünnten Alkohol um. Farblose, bei 92° schmelzende Krystallnadeln, als Antisepticum empfohlen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung

und der Concentration der Salpetersäure Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung



Trinitrophenol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, Pikrinsäure, wird durch Erwärmen von Phenol mit conc. Salpetersäure (gefährliche Operation!) erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° schmelzende Blättchen, die in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze und hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. — Sie characterisirt sich ferner durch ihren intensiv bitteren Geschmack (weswegen sie in der Bierbrauerei als Ersatz des Hopfens verwendet werden soll [?]) und durch ihre stark gelb färbenden Eigenschaften, weswegen sie als Farbstoff angewendet wird. Durch Druck, Stoss und Ueberhitzung explodirt die Pikrinsäure, in erhöhtem Maasse kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Pikrinsäure findet Anwendung zur Darstellung der brisanten Sprengstoffe und des rauchfreien Schiesspulvers.

Kresole, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der Carbonsäure aus dem Schweröl enthält man neben der festen Carbonsäure auch nichtkrystallisirende Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen bestehen, und zwar ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol bilden, die man bisher noch nicht zu trennen vermochte. — Kresol ist ferner ein Bestandtheil des bei der Destillation des Buchenholztheers erhaltenen sog. Buchenholztheerkreosotes, welches das Arzneibuch unter dem Namen Kreosotum recipirt hat.

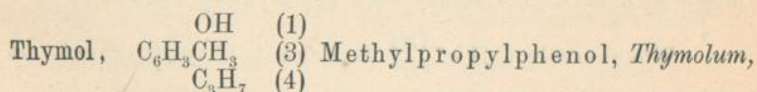
Kreosotum, Kreosot, Buchenholztheerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholztheeres erhält man durch fractionirtes Auffangen ebenfalls Producte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Product einer sorgfältigen Rectification. Die zwischen 205 — 220° übergehenden Antheile sind das officinelle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Kresol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ und Guajacol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Des hohen Preises wegen ist das Kreosot vielfachen Verfälschungen, namentlich mit gewöhnlichem Phenol oder Carbonsäure ausgesetzt. In chemischer Beziehung zeigt es alle Eigenschaften eines Phenoles, verbindet sich z. B. mit ätzenden Basen zu Salzen.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spec. Gewicht sei nicht niedriger als 1,07. Es destillirt zwischen 205 und 220° und wird selbst bei einer Temperatur von -20° nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa

tiefbraun sein. In Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältniss klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 Th. heisses Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nöthig. Eine so bereitete heisse Lösung wird während des Erkaltens milchig trübe, klärt sich aber allmählig unter Abscheidung öligler Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung giebt auf Zusatz von Brom einen harzigen, rothbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün oder blau gefärbt (Carbolsäure giebt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blassgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol; es wurde schon lange zur Conservirung organischer Substanzen benutzt. Sein Name ist aus $\kappa\rho\acute{\epsilon}\alpha\varsigma$ Fleisch und $\sigma\acute{\omega}\zeta\omega$ erhalte gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig als Carbolsäure.

Prüfung. 1 ccm Kreosot mit 0,5 ccm Natronlauge geschüttelt soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser sich nicht trüben (empyreumatische Stoffe). — Mit einem gleichen Volumen Collodium durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Carbolsäure würde dies thun). — 1 Raumtheil Kreosot mit 10 Raumtheilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarre nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakalkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt von Guajakol ist. — Wird 1 ccm Kreosot mit 2 ccm Petroleumbenzin und 2 ccm Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wässrige Flüssigkeit keine rothe Färbung annehmen (Pyrogalolester, besonders Coerulignon). In 3 Vol. einer Mischung von 3 Th. Glycerin und 1 Th. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen). — Vorsichtig aufzubewahren.



kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus serpyllum*) vor. Man erhält es, indem man das Oel mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden.

Das Thymol krystallisirt in Form farbloser schiefer Prismen. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 50—51°, der Siedepunkt zwischen 228—230°. Die Krystalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Theile von Spiritus, Aether, Chloroform, auch in etwa 2 Th. Natronlauge; dagegen giebt es erst mit etwa 1100 Th. Wasser klare Lösung. Mit

Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maasse als Phenol und Kreosot, antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Von gewöhnlichem Phenol unterscheidet es sich dadurch, dass es in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine krystallinische Fällung giebt.

Prüfung. In 4 Theilen kalter reiner Schwefelsäure löst sich Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrothe Färbung annimmt. Wird diese Lösung in die 10fache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiss neutralisirt, so muss das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid violettblaue Färbung annehmen. — In der wässrigen Lösung entstehe beim Einleiten von Bromdämpfen ein weisser, aber nicht krystallinischer Niederschlag. Die wässrige Lösung reagire neutral (saure Reaction könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol). — Thymol muss, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig giebt.

Zweiatomige Phenole.

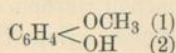
Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen — OH vertreten werden. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwerthige Säuren; ihre Salze aber werden gleichfalls schon durch Kohlensäure zerlegt.

Wie bei allen Disubstitutionsproducten werden theoretisch auch für das vom Benzol sich ableitende Bioxybenzol $C_6H_4(OH)_2$ 3 Isomere möglich sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zu einander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen.

Bioxybenzole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon.

1. Brenzcatechin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \text{ (1)} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \text{ (2)} \end{matrix}$, ist in Steinkohlentheer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Catechu erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 104° schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Der Methyläther des Brenzcatechins, das Guajacol



bildet einen Bestandtheil des Buchenholztheerkreosotes.

Guajacol ist der Methyläther des Brenzcatechins = $C_6H_4(OH)(OCH_3)$. Farblose kreosotähnlich riechende Flüssigkeit, bei $200-202^\circ$ siedend. Die alkoholische Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid blaue, mit mehr Eisenchlorid

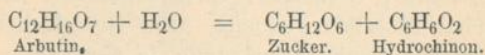
grüne Färbung. Guajacol ist im Kreosot enthalten und wird aus diesem dargestellt. Reines Guajacol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Eugenol, $C_6H_3(OH) \cdot OCH_3 \cdot C_3H_5$, ist Guajacol, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch den Allylrest $-C_3H_5$ ersetzt ist. Bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Nelkenöls (s. d.).

2. Resorcin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{<} \\ \text{OH} (3) \end{matrix}$, wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. Galbanum, Asa foetida) mit Aetzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Aethers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Metabenzoldisulfosäure mit Aetzkali. — Das Resorcin bildet farblose Krystalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110° und siedet bei 271° . In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weisses Tribromresorcin $C_6HBr_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelcarminrothe Flüssigkeit. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medicin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, dass es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceins, der beliebten Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

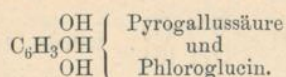
3. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (4) \end{matrix}$, wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin, einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glycosid durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren



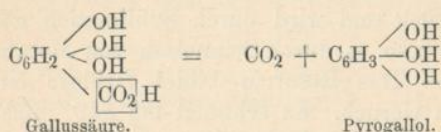
Es krystallisirt aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. 1 Th. Hydrochinon löst sich in 20 Th. kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser auf. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak rothbraun gefärbt. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medicinische Verwendung.

Dreiatomige Phenole.

Dieselben entstehen aus dem Benzol durch Ersetzung dreier H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen.



Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, Pyrogallussäure, *Acidum pyrogallicum*, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210° . Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.

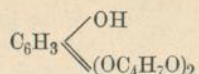


Das erhaltene Rohproduct wird durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Pyrogallussäure bildet sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, die sich in 1,7 Th. Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit auflösen. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren bei etwa $210-220^\circ$ unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch characterisirt sich die Pyrogallussäure als Phenol; sie giebt mit ätzenden Alkalien Salze. Ausserdem ist sie ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reductionsvermögen, namentlich in alkalischer Lösung. Conc. Lösungen derselben in Natronlauge entziehen nicht nur der Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reducirend ein. Dabei wird natürlich die Pyrogallussäure selbst oxydirt, zugleich nimmt sie eine braune Färbung an. — So werden durch alkalische Pyrogallussäurelösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reducirt. Auf Grund dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallussäurelösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. —

Wegen ihrer antiseptischen und reducirenden Eigenschaften wird sie bisweilen, namentlich äusserlich, als Arzneimittel verwendet. Sie gehört indess keineswegs zu den unschuldigen Arzneistoffen, da sie schon in Dosen von 1—2 Gr. toxische Eigenschaften hat. Bei der Aufbewahrung ist die Pyrogallussäure sorgfältig vor Luft, Licht und Staub zu schützen, da sie andernfalls leicht braune Färbung annimmt.

Phloroglucin ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Der Dibutyryläther des Phloroglucins,



Filixsäure genannt, ist in dem Wurzelstock von *Aspidium filix mas* enthalten, daher ein Bestandtheil des Extr. Filicis.

Alkohole und Aldehyde.

Die wahren Alkohole der aromatischen Reihe leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen in Seitenketten ab. Es werden also wirkliche Alkohole nur von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, d. h. von den Homologen des Benzols deriviren können (s. S. 434).

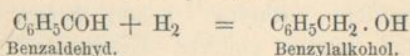
Mit den Phenolen sind die Alkohole isomer, sie unterscheiden sich von jenen aber durch ihr verschiedenes chemisches Verhalten, nach welchem sie die grösste Uebereinstimmung mit den Alkoholen der Fettreihe zeigen. Die primären gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren, die secundären in Ketone über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

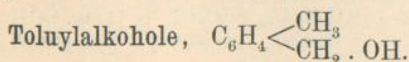
1. Durch Einwirkung von Kalilauge auf die in der Seitenkette chlorirten Kohlenwasserstoffe, z. B.



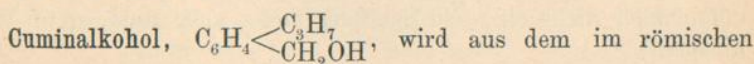
2. Durch Reduction von Aldehyden, z. B.



Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, ist als Benzoësäurebenzyläther im Peru- und Tolubalsam enthalten und wird durch Reduction des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 207° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoësäure über.



Von den drei theoretisch möglichen Isomeren ist bisher nur die Paraverbindung bekannt. Dieselbe bildet schwerlösliche Nadeln, die bei 57° schmelzen.



Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd durch Reduction erhalten. Angenehm riechende, bei 243° siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 & (1) \\ CH_2OH & (4) \end{cases}$, entsteht aus dem im Anisöl enthaltenen Anisaldehyd durch Reduction und bildet glänzende Prismen, die bei 20° schmelzen und bei 250° sieden.

Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, Bittermandelöl, wird gegenwärtig durch Erhitzen von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Wasser auf 150° gewonnen.

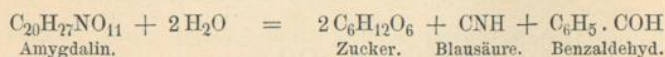


In reinem Zustande bildet der Benzaldehyd eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 180° siedet. Er löst sich in etwa 30 Th. Wasser klar auf, in Alkohol und in Aether ist er in jedem Verhältniss löslich. Durch Reduction geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoësäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien giebt er krystallisirende Verbindungen und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd (das Bittermandelöl) durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Product ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Oele etwa 3% Amygdalin und ausser anderen Eiweissstoffen einen eiweissartigen, „Emulsin“ genannten Körper von fermentativen Eigenschaften.

Das Amygdalin ist ein Glycosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im Stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin aufeinander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 Th. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein grübliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Oele so viel wie möglich befreit. Der Pressrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillirblase mit 20 Th. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäß und überläßt das Ganze zwölf Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von zwölf Stunden ist die Spaltung des Amygdalin sicher vollendet. Man destillirt nun am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung (durch Eis) 9 Theile ab, indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 Th. Spiritus enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 Th. Spiritus und 3 Th. Wasser so weit, dass 1000 Th. Bittermandelwasser 1 Th. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist nach dem eben Gesagten eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, dass nach Zufügung von etwas Ammoniak durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von weissem Cyansilber AgCN entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, dass das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Ueberschuss seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden.

Auch andere Vegetabilien, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus*, enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation Wasser analoger Zusammensetzung.

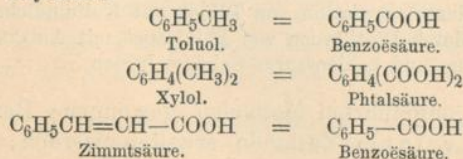
Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

Säuren.

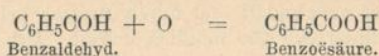
Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, dass Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen — COOH ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seitenketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

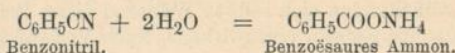
1. Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und constituirt wie sie wolle, in die Carboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation



2. Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, z. B.



3. Durch Verseifen der Cyanide, z. B.



Die aromatischen Säuren sind sämmtlich feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

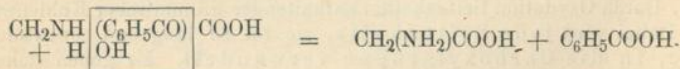
Einbasische Säuren.

Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoëharz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoësäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoësäure, die Hippursäure oder das Benzoylglycocol, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1. Aus Benzoëharz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoëharz wird mit einem Ueberschuss frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtrirt und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

2. Aus Hippursäure. Pferdeharn wird mit Natriumcarbonat soweit neutralisirt, dass er nur ganz schwach sauer reagirt. Man dampft ihn dann auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu und stellt bei Seite. Nach einigen Tagen haben sich Krystalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach dem Erkalten krystallisirt die Benzoësäure heraus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Von der Essigsäure CH_3COOH leitet sich die Amidoessigsäure oder das Glycocol $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ab. In diesem können die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoësäure, der Benzoylrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—}$ für ein H-Atom ein, so erhält man das Benzoylglycocol $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{COOH}$ oder die Hippursäure; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glycocol und Benzoësäure.



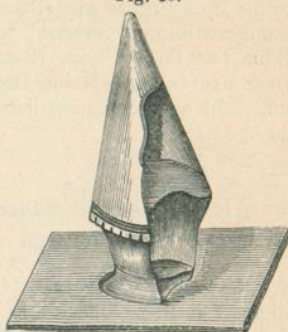
3. Künstlich durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; ferner durch Destillation von Phtalsäure mit Aetzkalk, wobei sich benzoësaures Calcium und kohlenaures Calcium bilden.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoësäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen

dürfen so hergestellte Präparate pharmaceutische Verwendung nicht finden; die von dem Arzneibuche recipirte Benzoësäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoëharz darzustellen. Reine Benzoësäure bildet farblose, beinahe geruchlose Krystalle, die bei 120° schmelzen. Sie destillirt bei 250° .

4. *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoëharz, welches von Zimmtsäure frei sein muss, mit etwa gleichen Theilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benutzt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser hat man ausserdem ein sehr poröses Papier zu binden, um zu verhindern, dass die etwa zurückfallenden Krystalle in den Mörser gelangen. Für Gewinnung grösserer Mengen existiren besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoësäurekrystalle an der Papierdüte hängend vor. Der Sublimationsrückstand kann zu kosmetischen und Räucherzwecken benutzt werden.

Fig. 28.



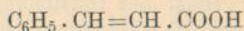
Die Benzoësäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoësäure, sondern enthält gewisse brenzliche Producte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoëharzes und der aus ihm dargestellten Benzoësäure ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure und, falls die Fälschung in der Weise erfolgt, dass man die künstliche Säure gleich dem zu sublimirenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Darstellung zu decken.

Die officinelle Benzoësäure bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoëartigem und empyreumatischem Geruch. Sie löst sich in 370 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Aether ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoësäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenscylinder erhitzt, schmilzt die Benzoësäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Theil des Glases ist mit kleinen Krystallnadeln bedeckt.

Prüfung. 50 cem einer kalt gesättigten wässerigen Lösung, mit 1 cem Normalkalilauge vermischt, geben auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid-

lösung einen schmutzigenrothen, auf Zutropfen von Bleiessig einen gelben Niederschlag. (Soll beweisen, dass aus Harz sublimirte Benzoësäure vorliegt, ist aber nicht immer zutreffend.) — Wird 1 Th. der Säure mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumpermanganat und 10 Th. Wasser in einem lose verkorkten Reagir-cylinder schwach erwärmt, so darf nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten (diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Zimmtsäure [aus Sumatrabenzoe]; letztere von der Formel



enthält eine Seitenkette, welche bei der Oxydation in die Carboxylgruppe übergeht. Als Endproduct der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist also Benzoësäure zu erwarten. Vorher aber bildet sich intermediär Benzaldehyd, welcher am Geruch kenntlich ist). — 0,1 g Benzoësäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoësäure giebt farblose Lösung); wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von acht Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoësäure anderer Provenienz. Reine Benzoësäure nämlich reducirt Kaliumpermanganat kaum, wohl aber das brenzliche Bestandtheile enthaltende Präparat des Arzneibuches.)

Als einbasische Säure liefert die Benzoësäure nur neutrale Salze. Die Salze heissen „Benzoate“.

Natriumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, *Natrium benzoicum*, wird durch Sättigen von Benzoësäure mit Natriumcarbonat oder -Bicarbonat erhalten. Es bildet ein trocknes weisses Pulver, das in 1,5 Th. Wasser, schwieriger in Spiritus, löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verbrennt dann unter Hinterlassung eines kohligten Rückstandes, der hauptsächlich aus Natriumcarbonat besteht. Die 10%ige wässrige Lösung reagire schwach sauer und gebe beim Ansäuern mit Salzsäure einen Brei von Benzoësäurekrystallen, welche in Aether löslich sind.

Ammoniumbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$, entsteht durch Sättigen von Benzoësäure mit Ammoniak. Das benzoësäure Eisenoxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3\text{Fe}$, ist ein in Wasser unlöslicher, braungelber Niederschlag.

Oxysäuren.

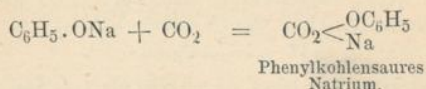
Salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (1), Orthoxybenzoësäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salicylsäuremethyläther im ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalihydrat gewonnen.



Gegenwärtig wird sie fabrikmässig in grossem Maassstabe aus Phenol (Carbolsäure) dargestellt.

Darstellung. Man vermischt geschmolzenes Phenol mit soviel conc. Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultirende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° erhitzt und nun einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählig gesteigert. Bei 180° beginnt Phenol überzugehen. Man lässt sie nun rasch bis 220° steigen und erhält sie zuletzt auf 250° , bis Phenol nicht mehr überdestillirt. Es ist jetzt Natriumsalicylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht zunächst Phenylkohlen-saures Natrium



Beim raschen Erhitzen lagert sich das Phenylkohlen-saure Natrium zu Salicylsurem Natrium um.



Das gebildete Natriumsalicylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salicylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Dialyse gereinigt. Letzteres Verfahren liefert das reinste, im Handel als *Acidum salicylicum dialysatum* vorkommende Product.

Wesentlich ist, dass zur Darstellung Natriumhydrat benutzt wird; bei Anwendung von Kaliumhydrat resultirt nicht Orthoxybenzoësäure oder Salicylsäure, sondern die von dieser verschiedene Paraoxybenzoësäure.

Die Salicylsäure bildet weisse, leichte, nadelförmige Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver. Sie besitzt adstringirenden, süßsäuerlichen Geschmack und löst sich in 500—600 Th. Wasser mittlerer Temperatur auf. Viel leichter löst sie sich in heissem Wasser und heissem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Aether. Sie schmilzt bei etwa 157° und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



Ihre wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine lange Zeit beständige violette Färbung; in grosser Verdünnung erscheint dieselbe mehr violett-röthlich. Da die Salicylsäure sehr zur Zersetzung in Phenol neigt, auch eine Verunreinigung mit diesem durch ihre Darstellung möglich ist, so erscheint es geboten, mit Sorgfalt auf dieses zu fahnden, um so mehr, als Salicylsäure ein sehr mildes, Phenol aber ein sehr stark wirkendes Mittel ist. Ein Gehalt an Phenol verräth sich übrigens meist schon durch den charakteristischen Geruch und durch eine röthliche Färbung des Präparates.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner conc. Schwefelsäure soll sich die Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Wird die Salicylsäure in einem Ueberschuss von Natriumcarbonatlösung gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so darf derselbe beim Verdampfen keinen nach Carbonsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlen-sauren Alkalien Salze bildet). — Die alkoholische Lösung der Salicylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weisse Krystalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Die in 10 Th. Weingeist gelöste Salicylsäure soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chlor würde weisse Trübung verursachen).

Die Salicylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salicylate“ genannt, entstehen dadurch, dass das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalicylat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ zeigt, indessen sind die so zusammengesetzten Salze nicht sehr beständig. Pharmaceutisch das wichtigste ist das Natriumsalz.

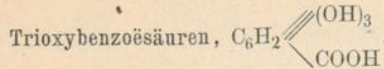
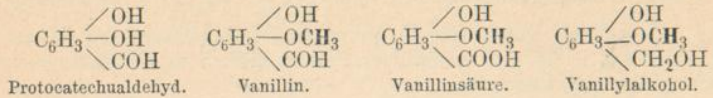
Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH) \cdot COONa + \frac{1}{2} H_2O$, *Natrium salicylicum*. Darstellung. 100 Th. Salicylsäure werden in etwa 300 Th. 50%igem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60—61 Th. Natriumbicarbonat versetzt. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und möglichst rasch zur Trockne gebracht. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, da ein Abweichen von derselben ein gefärbtes, unbrauchbares Präparat liefert.

Das Natriumsalicylat bildet weisse, glänzende, krystallinische Schüppchen, die sich in 0,9 Th. Wasser und 6 Th. Weingeist lösen. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weisse, in Aether leicht lösliche Krystalle von Salicylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterlässt das Salz einen kohligten Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (kohlen-saures Natrium) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die concentrirte wässrige Lösung reagire schwach sauer; sie sei farblos und röthe sich beim kurzen Beiseitestellen nur ganz schwach. (Unterschied von Dinatriumsalicylat.) — Von concentrirter reiner Schwefelsäure werde das trockene Salz ohne Aufbrausen (Natriumcarbonat) und ohne Färbung (organische Verunreinigungen, z. B. Zucker) gelöst. — Die 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Krystalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chlor).

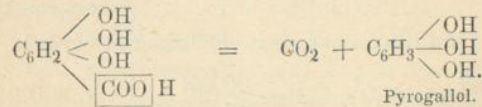
Wismuthsalicylat (basisches), $C_6H_4(OH)CO_2 \cdot Bi(OH)_2$. Wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Wismuthhydroxyd $[Bi(OH)_3]$ mit 1 Mol. Salicylsäure bei Gegenwart von Wasser.

steht in engster Beziehung zum Vanillin. Letzteres bildet den aromatischen Bestandtheil der Vanille und wurde künstlich zuerst aus dem im Cambialsaft aller Coniferen enthaltenen Glycosid Coniferin dargestellt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es ein Methyläther des Protocatechualdehydes.



Die für den Pharmaceuten wichtigste der theoretisch möglichen Säuren dieser Zusammensetzung ist die Gallussäure.

Gallussäure, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2\text{H}$, *Acidum gallicum*, ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Thee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesalpinia coriaria*), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten, ferner kommt sie mit Zucker verbunden als Glycosid in verschiedenen Gerbsäuren (siehe diese) vor. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen lässt, bis sich Schimmelbildung zeigt, wobei die gewöhnliche Gerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht; dieselbe Reaction findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in dünnen seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wässerigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduciren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240° , bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



Wismuthsbgallat, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_2$, *Dermatol*. Wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Wismuthtrinitrat in Eisessig durch Natriumgallat oder durch Erwärmen von 1 Mol. Wismuthhydroxyd [$\text{Bi}(\text{OH})_3$] mit 1 Mol. Gallussäure und Wasser.

Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich. Dient als Trockenantisepticum.

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender Substanzen, welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringirend) schmecken und die

Eigenschaft besitzen, Eiweissstoffe und Leimsbstanzen zu fällen und mit dem Gewebe der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

Je nach der Färbung, welche sie mit Eisensalzen geben, unterscheidet man sie in Eisen blauschwarz- oder grünfällende Gerbstoffe. Je nachdem sie die Eigenschaft besitzen, mit der thierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen oder nicht, characterisirt man sie als zum Gerben geeignete oder physiologische und zum Gerben nicht geeignete oder pathologische Gerbstoffe; die letzteren gelten als für die Technik der Lederbereitung zwar wenig brauchbar, aber als Arzneisubstanzen verwendbar. Physiologischer Gerbstoff ist enthalten in der Rinde der Eichen, Fichten, Weiden, Buchen, in der Valonia, den Divi-Divischoten, den Myrobalanen und im Sumach. Pathologischer Gerbstoff findet sich in verschiedenen Galläpfeln und in den Knobbern.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe meist Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zucker; sie spalten sich daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Zucker. — Die gewöhnliche Gerbsäure oder das Tannin ist jedoch kein Glycosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure.

Gallusgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, gewöhnliche Gerbsäure, Digallussäure, *Acidum tannicum*, findet sich in grosser Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Concretionen, welche auf Blättern von Eichen durch den Stich der Gallwespe *Cynips Gallae tinctoriae* entstanden sind. Am reichsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo, ihnen fast gleichwerthig sind die chinesischen.

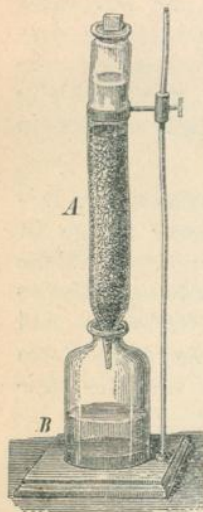
Um die Gewinnung der Gerbsäure aus den Galläpfeln verstehen zu können, muss man sich klar machen, 1. dass Gerbsäure in absolutem Aether nahezu unlöslich ist, 2. dass alkoholischer Aether nur im Verhältniss seines Alkoholgehaltes lösend auf Gerbsäure einwirkt, 3. dass dagegen ein Wasser und Alkohol enthaltender Aether Gerbsäure sehr gut löst.

Gewinnung. Eine beliebige Menge gröblich gestossener, aber vom feinen Pulver befreiter Galläpfel wird in den unten mit einem Wattepfropf geschlossenen und der Glasflasche B aufsitzenden Extractionsapparat A gebracht und nun mit einer Mischung aus 30 Vol. Aether, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist so weit übergossen, dass die Flüssigkeit etwas über den Galläpfeln steht. Man verschliesst das Gefäss mit einem gut passenden Korke. Nach 12–24 Stunden lässt man die Flüssigkeit ablaufen, giesst ein neues Quantum der Aethermischung auf und wiederholt diese Operation so oft, bis die Galläpfel erschöpft sind. Man schüttelt nun die vereinigten Auszüge mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, welches dem Aether fast alle Gerbsäure entzieht. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere wässerige, dunkel gefärbte, ent-

hält die Gerbsäure neben geringen Mengen Alkohol und Aether, die obere Schicht besteht aus Aether, welcher geringe Mengen Chlorophyll, Fett und andere Substanzen gelöst enthält. Man trennt beide Schichten durch einen Scheidetrichter. Durch Entwässern der ätherischen Flüssigkeit über Chlorcalcium kann der grösste Theil des Aethers wiedergewonnen werden, durch Verdunsten und Eindampfen der wässerigen Gerbsäurelösung erhält man die Gerbsäure oder das Tannin, welches man nach sorgfältigem Trocknen in Pulverform bringt.

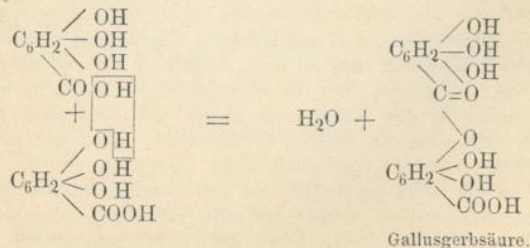
Im Handel kommt die Gerbsäure entweder als weissliches Pulver oder in Form glänzender krystallinischer Schüppchen (*Acid. tannic. levissimum*) vor. Sie löst sich in gleichen Theilen Wasser oder 2 Th. Weingeist klar auf. Die Lösungen besitzen einen eigenthümlichen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagiren sauer und schmecken adstringirend. Sie löst sich ferner klar in 8 Th.

Fig. 29.



Glycerin auf; in absolutem Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus ihrer 20%igen Lösung wird sie sowohl durch conc. Schwefelsäure als auch durch Kochsalz gefällt. Beide Substanzen wirken Wasser entziehend; man könnte diesen Vorgang mit dem Aussalzen der Seifen und Farbstoffe vergleichen. Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blauschwarzen Niederschlag von Ferritannat, welcher durch conc. Schwefelsäure unter Entfärbung gelöst wird. Mit Bleisalzen entsteht unlösliches Bleitannat (*Plumb. tannic.*), überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit charakterisirt. Unlösliche Verbindungen giebt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiss — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen — ferner mit fast allen Alkaloiden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein werthvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. — Chemisch ist sie

aufzufassen als extramolekulares Anhydrid der Gallussäure. Zwei Moleküle Gallussäure — daher ihr Name Digallussäure — vereinigen sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zur Gallusgerbsäure.



Durch Wasseraufnahme — z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren — geht die Gerbsäure wieder in Gallussäure über.

Prüfung. Eine wässrige Gerbsäurelösung (1 = 6) gebe mit dem gleichen Volumen Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin) andeuten, ein Raumtheil der entstandenen weingeistigen Flüssigkeit werde auch durch Zusatz eines gleichen Volumen Aether nicht getrübt (Zucker). — 1,0 g Gerbsäure gebe beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verfälschungen).

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämmtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure, im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Catechugerbsäure ist im Catechu (von *Areca Catechu*) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Kaffeeogerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure, in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

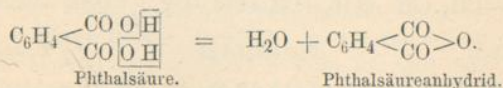
Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloide gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, dass zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen vertreten sind.

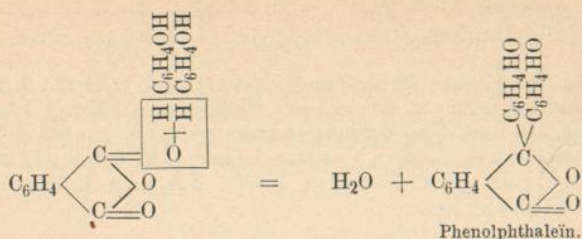
Phthalsäuren, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Von den drei theoretisch möglichen Phthalsäuren ist namentlich die Orthophthalsäure wichtig.

Orthophthalsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH (1)} \\ \text{COOH (2)} \end{matrix}$, entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. dieses). Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei 185° schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid.



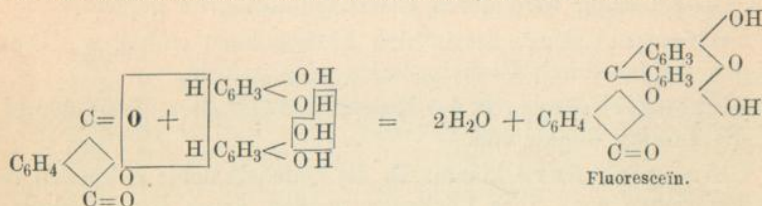
Durch Erhitzen von phthalsaurem Calcium entsteht, wie wir sahen, benzoösaures Calcium.

Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbtechnik geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) zusammen, so tritt ein O-Atom der Phthalsäure mit zwei H-Atomen aus zwei Phenolmolekülen unter Wasserbildung aus und man erhält ein „Phthalein“ genanntes Derivat, im vorliegenden Falle das „Phenolphthalein“ $C_{20}H_{14}O_4$.



Das Phenolphthalein ist ein farbloser Körper, der alle Eigenschaften eines Phenols besitzt. Mit Alkalien giebt es Salze, welche schön violett gefärbt sind. Durch Säuren wird aus den gefärbten Lösungen wieder das farblose Phenolphthalein abgeschieden. Auf diesem Umstande beruht die Verwendung dieses Präparates als Indicator für Acidimetrie.

Resorcinphthalein, Fluorescein, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$, entsteht auf analoge Weise durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin.

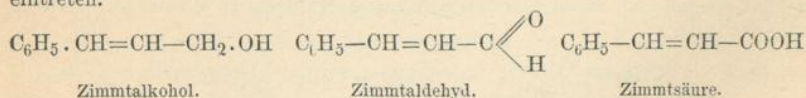


Das Fluorescein zeichnet sich durch eine prachtvolle grüne Fluorescenz seiner alkalischen Lösungen aus, die noch in ungeheurer Verdünnung bemerkbar ist.

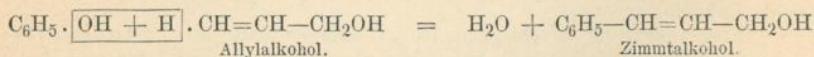
Lässt man auf in Eiseisig gelöstes Fluorescein freies Brom einwirken, so werden vier H-Atome durch vier Brom-Atome ersetzt, man erhält das Tetrabromfluorescein $\text{C}_{20}\text{H}_8(\text{Br}_4)\text{O}_5$. Das Kaliumsalz dieses Körpers von der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{K}_2(\text{Br}_4)\text{O}_5$ ist der unter dem Namen Eosin bekannte, prachtvoll rothfärbende Farbstoff.

Ungesättigte Verbindungen.

Sie entstehen dadurch, dass in das Benzol ungesättigte Seitenketten eintreten.



Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, ist als Phenylderivat des Allylalkoholes aufzufassen.



Kommt als Styracin (Zimmtsäure-Cinnamyläther) im Styrax vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° schmelzen und hyacinthenartig riechen.

Zimmtaldehyd bildet den Hauptbestandtheil des Ol. Cinnamomi und Ol. Cassiae Cinnamomi. Er besitzt den würzigen Geruch des Zimmtöles und bildet

eine farblose Flüssigkeit, die specifisch schwerer als Wasser ist. Durch Oxydation geht er in Zimmtsäure über.

Zimmtsäure, Phenylacrylsäure, kommt im Peru- und Tolubalsam, im Styrax und einigen Benzoësorten vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimmtalkoholes oder des Zimmtaldehydes und wird neuerdings auch synthetisch dargestellt. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° schmelzen und bei 290° unzersetzt destilliren.

Die Orthonitrozimmtsäure dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Isomer mit der Zimmtsäure ist die mit dem Atropin in Zusammenhang stehende Atropasäure $C_9H_9O_2$, welcher die Formel $CH_2=C(C_6H_5)-COOH$ zukommt.

Indigogruppe.

Von den zur Indigogruppe gehörenden Körpern sollen ausser dem Indigo hier noch besprochen werden, Isatin, Indol und Scatol, weil diese Verbindungen als Producte des thierischen Stoffwechsels in physiologischer Hinsicht grosses Interesse bieten.

Indigo, Indicum. Dieser ausgezeichnete Farbstoff kommt in verschiedenen, in Ostindien und Afrika wachsenden *Indigofera*-arten in Form eines Glycosides — des *Indicans* — vor. Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, dass die Blätter und Zweige der *Indigofera*-arten zerquetscht und mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun eine Art Gährung ein, durch welche das Indican in Zucker und Indigoweiss gespalten wird. Das letztere oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzen gesammelt wird.

Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge mehrerer Körper, von denen jedoch hier nur das Indigoblau von der Zusammensetzung C_8H_5NO in Betracht gezogen werden kann. In den Handel gelangt er meist in derben Massen von dunkelblauer Farbe mit röthlichem kupferartigem Schimmer. Der Bruch ist muschelrig. — Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bezw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr conc. Schwefelsäure. Beim Auflösen in dem letzteren Medium entsteht Indigoschwefelsäure; das Kaliumsalz derselben führt im Handel den Namen *Indigokarmin*. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „Küpe“. In alkalischer Lösung wird nämlich das Indigoblau durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiss reducirt, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydirt wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser, ätzenden Alkalien (Kalihydrat, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „Küpe“ zieht man die zu färbende Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiss wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydirt, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen werthvollen Eigenschaften somit sehr echt ist. — In neuerer Zeit ist das Indigoblau künstlich auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erwärmen von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit Natronlauge erhalten worden.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, unterscheidet sich in einer Formel vom Indigo nur durch das Plus eines O-Atomes. Es entsteht auch bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure und krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelbrothen Blättchen. Umgekehrt ist es auch gelungen, aus dem Isatin wieder Indigoblau zu gewinnen.

Indol, C_8H_7N , ist durch Reduction von Indigoblau erhalten worden. Dieser Körper bildet sich auch im thierischen Organismus durch Einwirkung des Pankreassaftes auf Eiweissstoffe als Product der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen durch Oxydation an der Luft Indigoblau sich bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders gross.

Scatol, C_9H_9N , kann man ebenfalls durch Reduction von Indigo erhalten. Im thierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiss gebildet und wird durch die Fäces abgeschieden. Es krystallisirt in weissen Blättchen, welche einen fäcalen Geruch besitzen. Im Harne ist es als Scatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche gleichfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung giebt.

Naphthalingruppe.

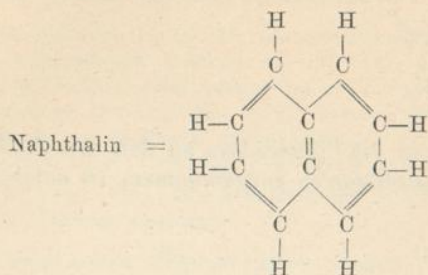
Naphthalin, $C_{10}H_8$.

Aus den zwischen 180 und 250° übergelenden Antheilen des Steinkohlentheeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphthalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Oel durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in grossen, weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° schmelzen, bei 218° sieden und einen eigenthümlichen, durchdringenden Theergeruch besitzen. — Das Naphthalin verdampft übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten, krystallinische Abscheidungen von Naphthalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphthalins verbrennen mit leuchtender, russender Flamme.

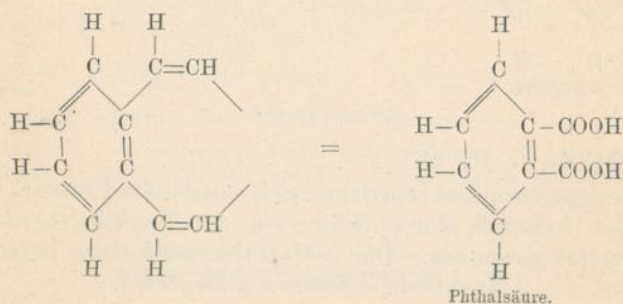
Für die Prüfung auf Reinheit ist wichtig, dass Naphthalin sich beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure selbst bei Wasserbadwärme gar nicht oder höchstens blass röthlich färbe. Auch muss es während der Aufbewahrung, selbst unter der Einwirkung directen Lichtes, ungefärbt bleiben (nicht näher bekannte, aus dem Theer stammende Verunreinigungen).

Früher war das Naphthalin ein lästiges Nebenproduct der Theerdestillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwerthung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Thiere (Insecten) für Sammlungen etc. benutzt. Bei der Wundbehandlung wird es als werthvolles Antisepticum gerühmt. — Ferner wird es in den sog. Alcarbonlampen zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases verwendet. In diesen strömt das Gas durch geschmolzenes Naphthalin, beladet sich mit diesem kohlenstoffreichen Körper und verbrennt dann mit schön weissem Lichte. — Endlich dient es in grossem Maasse zur Fabrikation der Naphtha-

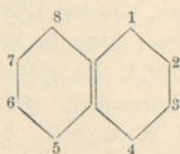
linderivate und einiger Farbstoffe. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol ungemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses und kann selbst von diesem abgeleitet werden. Ueber seine Constitution machen wir uns die Vorstellung, dass zwei Benzolkerne sich zu Naphthalin in nachstehender Weise verbunden haben:



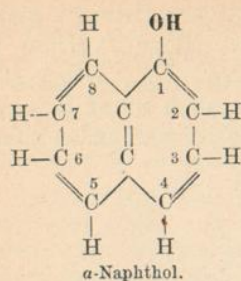
Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphthalin Phthalsäure, indem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Carboxylgruppen verwandelt werden.



Auch bei den Derivaten des Naphthalins sind Isomerien möglich. Es sind nämlich die entstehenden Producte voneinander verschieden, je nachdem ein eintretender Rest näher oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituierung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern, so ergibt sich,

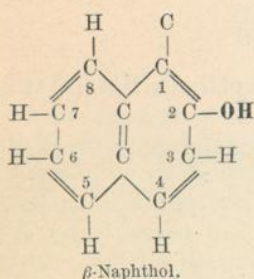


dass die Stellungen 1, 4, 5 und 8 untereinander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne gruppirt. Durch Substituierung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die α -Derivate, z. B.



Die OH-Gruppe könnte ebenso gut an C_4 , C_5 oder C_8 stehen.

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die β -Derivate, z. B.



Mit Stellung 2 sind identisch 3, 6 und 7.

Naphthole, $C_{10}H_7 \cdot OH$.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ und werden technisch durch Schmelzen der Naphthalinsulfosäuren mit Kalihydrat gewonnen. Die α -Naphthalinsulfosäure liefert dabei α -Naphthol, die β -Naphthalinsulfosäure β -Naphthol.

α -Naphthol krystallisirt in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° schmelzen; — Siedepunkt liegt bei 280° . In heissem Wasser ist α -Naphthol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Medicinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β -Naphthol.

Naphtholum, β -Naphthol, Betanaphthol, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 122° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in heissem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285 — 286° . Es giebt mit 1000 Th. kaltem oder 75 Th. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwerer löslich.

Die wässerige Lösung des β -Naphthols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit violette Fluorescenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weisse Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak ver-

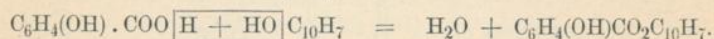
schwindet. Die so erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaction, welche auf Oxydation des Naphthols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung des β -Naphthols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weisser Flocken (Identität). —

Prüfung. Es löse sich in 50 Th. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphthalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blass gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiss gesättigte wässrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violett färbung würde Gehalt an α -Naphthol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β -Naphthol medicinisch, namentlich bei Hautkrankheiten verwendet. Es ist stets β -Naphthol zu dispensiren, wenn schlechthin Naphthol verordnet ist.

Salicylsäure- β -Naphtholäther, $C_6H_4-OH.CO_2.C_{10}H_7(\beta)$, *Betol*, *Naphthalol*. Wird dargestellt durch Einwirkung von Salicylsäure auf β -Naphthol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (PCl_5).



Farblose, bei 95° schmelzende Krystalle, in Wasser unlöslich.

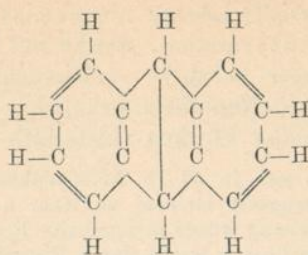
Nitroderivate werden durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, die Amidoderivate aus diesen durch Reduction erhalten.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

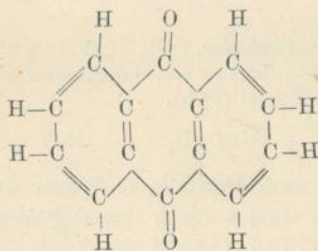
Aus dem Grünöl des Steinkohlentheeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthracen aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Centrifugiren vom anhaftenden Oel befreit, hierauf aus Benzol umkrystallisirt, nochmals gepresst oder centrifugirt und schliesslich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande krystallisirt es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluorescenz zeigen und bei 213° schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360° . In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, dass das Anthracen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem der wichtigsten Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Ueber die Constitution des Anthracens machen wir uns die Vorstellung, dass drei Benzolkerne sich in nachstehender Weise zu Anthracen verbunden haben:



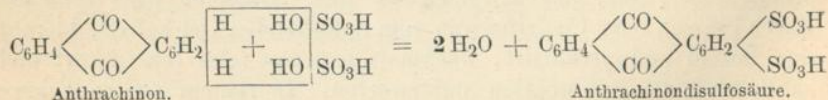
Unterwerfen wir das Anthracen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so wird es zu Anthrachinon oxydirt.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. Seine Constitution haben wir uns in nachstehender Weise zu denken:

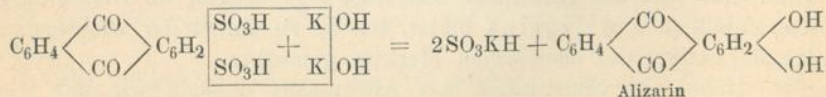


Dieser Körper krystallisirt in grossen gelben Nadeln, welche bei 277° schmelzen und in heissem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, Bioxyanthrachinon. Lässt man auf Anthrachinon conc. Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaction die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Bioxyanthrachinon oder Alizarin.



Alizarin ist in Form eines Glycosides — der Ruberythrin-säure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche

früher ausschliesslich sämmtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt, z. B. von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol mit 3 Mol. H_2O , durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 277° schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist es ein zweiatomiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maassstabe zum Färben benutzt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es ursprünglich sich weder mit thierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „sog. Krapplacke“, z. B. mit Aluminiumsalzen roth gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, dass die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinvertheiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nacheinander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarinfarbe ist das Türkisch-Roth, welches durch Beizen der Gewebe mit Thonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$, Chrysophansäure, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe sie bedingt, in geringen Mengen auch in den Sennesblättern enthalten. Man gewinnt sie durch Extraction der Rhabarberwurzel mit heissem Benzol in Form goldglänzender, bei 192° schmelzender Blättchen. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, ist in der gleichnamigen Droge (Chrysarobinum) enthalten.

*Chrysarobinum*¹⁾, Goapulver, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heissem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

Mit Aetzammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrothe Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydirt wird. — Streut man 0,001 Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet

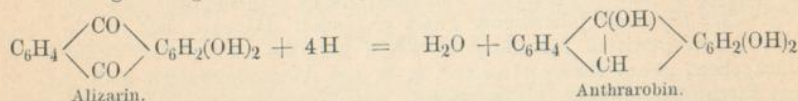
¹⁾ Die als *Chrysarobinum* aufgeführte Droge des Arzneibuches enthält allerdings die als „Chrysarobin“ hier besprochene chemische Verbindung $C_{30}H_{26}O_7$, ist aber mit dieser nicht identisch.

die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Betupfen mit Ammoniak violett. — In conc. Schwefelsäure muss es sich mit gelblich rother Farbe, in 150 Th. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Bestandtheile sind: Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

Wenn zu äusserlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* verschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensirt.

Anthrarobinum, Anthrarobin wird durch Reduction von käuflichem Alizarin erhalten. Man löst käufliches Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Uebergang der violetten Färbung in Gelb und filtrirt darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

Terpene, Campher, ätherische Oele, Harze, Balsame.

Terpene.

Viele, dem Pflanzenreiche entstammende ätherische Oele und Harze enthalten flüssige Kohlenwasserstoffe, welchen fast durchweg die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zukommt. In ihrem chemischen Verhalten ähneln sich die einzelnen Glieder ausserordentlich, sie characterisiren sich jedoch untereinander durch eine Reihe physikalischer Unterschiede, z. B. durch ihr verschiedenes Verhalten polarisirtem Licht gegenüber (einige sind inactiv, andere drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, andere nach rechts), ferner durch ihr Verhalten gegen Brom und gegen gasförmige Salzsäure. Nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinöl, werden diese flüssigen Kohlenwasserstoffe Terpene genannt.

Der Siedepunkt der einzelnen Glieder liegt zwischen 150 und 250°, gegen polarisirtes Licht verhalten sie sich verschieden, durch wiederholte Destillation mit conc. Schwefelsäure aber können sie sämmtlich in eine und dieselbe optisch inactive Modification — in das bei 156° siedende Tereben — übergeführt werden. Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist anzugeben, dass sie sämmtlich zum Cymol $C_{10}H_{14}$ (Methylpropylbenzol) in engster Beziehung stehen.

Sie können in dieses durch Entziehung von 2 H-Atomen umgewandelt werden.

Wallach unterscheidet folgende Terpene:

1. Pinen, Siedep. 155—156°. Spec. Gewicht 0,858.
2. Camphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schmelzp. 50°. Siedep. 160—161°.
3. Fenchon, Siedep. 158—160°. Spec. Gewicht 0,864.
4. Limonen } Siedep. 175—176°. Spec. Gewicht 0,848.
5. Dipenten }
6. Sylvestren, Siedep. 175°. Spec. Gewicht 0,848.
7. Phellandren, Siedep. ca. 170°.
8. Terpinen, Siedep. ca. 180°.
9. Terpinolen, Siedep. ca. 185°.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, *Oleum Terebinthinae*. Den Stämmen der meisten Coniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda* entfließt entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen ein Terpentin (*Terebinthina*) genannter Harzsaft. Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man ein Terpentinöl genanntes Oel, im Rückstand bleiben Körper mit sauren Eigenschaften, welche man mit dem Namen Harz bezeichnet. Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpentinöl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelsorten sind das französische und amerikanische Terpentinöl, welche auch vom Arzneibuche aufgenommen sind. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spec. Gewicht liegt zwischen 0,855 und 0,865. Sie bestehen fast vollständig aus Pinen. Das sog. deutsche Terpentinöl ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spec. Gewicht. Die verschiedenen Sorten zeigen auch gegenüber polarisirtem Lichte abweichendes Verhalten.

Frisch destillirt ist das Terpentinöl dünnflüssig und von neutraler Reaction. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaction. Zur Darstellung von gereinigtem Terpentinöl wird 1 Th. Terpentinöl mit 6 Th. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rectificirt. — Beim Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser bildet sich zuweilen ein krystallinischer, Terpinhydrat genannter Körper $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. — Durch Einleiten von Salzsäure in Terpentinöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, welcher man ihres campherähnlichen Geruches und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen den Namen künstlicher Campher gegeben hat. Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Terpentinöl entsteht optisch inactives *Tereben*.

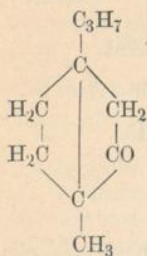
Technisch findet das Terpentinöl ausgedehnte Verwendung. Man benutzt es seines grossen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w.

Interessant ist noch, dass nach Terpentinölgenuß oder nach Einathmen von Terpentinöldämpfen der Urin einen ausgesprochenen Veilchengeruch annimmt.

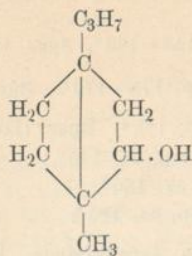
Campherarten.

Unter Camphern versteht man Sauerstoff enthaltende Producte des Pflanzenreiches von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, welche entweder bei der Destillation gewisser Pflanzen direct gewonnen oder aus ätherischen Oelen durch gewisse Operationen, z. B. Abkühlung,

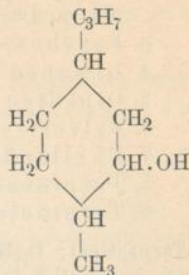
fractionirte Destillation, abgeschieden werden. In chemischer Beziehung stehen sie den Terpenen sehr nahe, wahrscheinlich entstehen sie sogar aus diesen durch Oxydation; ihre Constitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch ist die der wichtigsten Campherarten wahrscheinlich folgende:



Gewöhnlicher Campher.



Borneo-Campher.



Mentha-Campher.

Japancampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, gewöhnlicher Campher, *Camphora*, ist in allen Theilen des in Japan und China einheimischen Campherbaumes *Cinnamomum Camphora* enthalten. Zur Gewinnung werden die klein gehackten Zweige und Aeste einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich der Campher und kann nach dem Erstarren gesammelt werden. Dieses Product gelangt als „Rohcampher“ in den Handel. In Europa wird es mit Thon und Kalk gemischt — um die brenzlichen Producte zurückzuhalten — einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinierte Product in Form der bekannten Campherbrode ist die als *Camphora raffinata* oder schlechthin *Camphora* viel gebrauchte Droge.

Der Campher bildet weisse krystallinische Massen von eigenthümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stossen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Aether, Chloroform befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Durch Wärmezufuhr verflüchtigt er sich vollständig, entzündet brennt er mit röthlicher, russender Flamme.

Durch Einwirkung von Brom auf Campher entsteht der schön krystallisirende Monobromcampher $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$, der unter dem Namen *Camphora monobromata* bisweilen verordnet wird. — Durch Jod wird der Campher in *Carvacrol* umgewandelt.

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benutzt, um niedere Thiere (Insecten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefässen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schiessbaumwolle zusammen verarbeitet, bildet er das sog. *Celluloïd*.

Borneocampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, wird aus einem, auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum (*Dryobalanops Camphora*) gewonnen und ist dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, doch steht er vielmal höher im Preise als dieser.

Er dient im Orient besonders zu religiösen Ceremonien und wird in Europa namentlich zur Darstellung von Borneol benutzt.

Menthacampher, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, *Menthol*, ist im ätherischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) enthalten und scheidet sich beim Abkühlen desselben krystallinisch ab. Durch Abpressen und Sublimiren wird er rein erhalten. Der

Menthacampher besitzt würzigen, pfefferminzartigen Geruch und erzeugt, auf die Haut gestrichen, gelindes Brennen und zugleich das Gefühl von Kälte. Schmelzp. 43° , Siedep. 212° .

Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen, andernfalls ist Thymol zugegen.

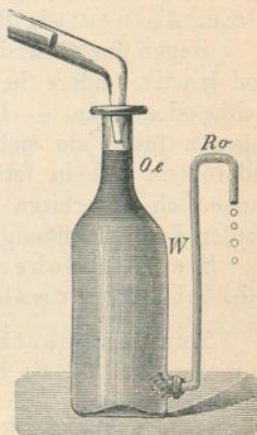
Aetherische Oele.

Die Gerüche der Pflanzen werden in den meisten Fällen bedingt durch in ihnen enthaltene, fertig gebildete Substanzen, welche, wenn sie flüssig, ätherische Oele, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Campher oder Stearoptene genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzentheile beim Destilliren mit Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluss anderer Körper entstanden. Derartige Verhältnisse finden statt bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myronsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabtheilungen in Bezug auf die Production von ätherischen Oelen, so finden wir, dass von Cryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen giebt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Oele geradezu als Specialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Coniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutaceen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Oele basirt im Allgemeinen darauf, dass dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen gehörigen Glieder beträchtlich über 100° liegt, sämmtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie werden daher in der Weise gewonnen, dass man die betreffenden, ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destillirt. Das übergangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Oele befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge desselben Vegetabiliums. Die Trennung des Oeles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Dieselbe ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1 bis 2 cm über dem Boden ein gebogenes Rohr trägt. Man füllt die

Fig. 30.



Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destillirtem Wasser W, und benutzt sie bei der Destillation als Vorlage. Das specifisch leichtere ätherische Oel sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fließt durch die Mündung des Rohres Ro ab. — Nur bei den Früchten der Citrusarten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Oele ungemein beeinträchtigt wird.

Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Oele besitzen den Geruch derjenigen Pflanzentheile, aus denen sie gewonnen wurden. Mit Ausnahme des Rosenöls sind sie sämmtlich flüssig. Einige von ihnen sind farblos, viele charakteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Oele (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig, verursachen im Gegensatze zu den fetten Oelen keinen Fettfleck. Das spec. Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; specifisch schwerer als Wasser sind von den bekannteren: Nelkenöl, Zimmtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich verschieden; einige sind inactiv, andere bewirken Drehung der Polarisationsebene nach rechts oder links. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und in fetten Oelen. Unter dem Einflusse des Lichtes namentlich absorbiren sie durchweg Sauerstoff aus der Luft, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen Terpentingelb an. Sie sind daher sämmtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Oele sind keine einheitlichen Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung nur wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimmtöl (Zimtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Cuminaldehyd. Andere bestehen aus Phenolen, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandtheil Thymol. Noch andere enthalten Aetherarten, das Gaultheriaöl z. B. Salicylsäuremethyläther. Cyanderivate sind die ätherischen Oele des Löffelkrautes und des Senfsamens.

Neuerdings hat man als wesentliche Bestandtheile namentlich einiger stark duftender Oele Alkohole und Aldehyde der Methanreihe kennen gelernt, z. B. den Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dessen Aldehyd Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O$.

Im Allgemeinen aber sind namentlich zwei Arten von Körpern in den ätherischen Oelen und zwar in wechselnden Verhältnissen enthalten; nämlich flüssige Kohlenwasserstoffe oder Terpene (Elioptene) meist von der Formel $C_{10}H_{16}$ und sauerstoffhaltige, campherartige

Körper, welche Camphene oder Stearoptene genannt werden und meist die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen. Die Terpene sind unter allen Umständen flüssig; die Stearoptene sind häufig fest und können dann durch Abkühlung der ätherischen Oele krystallinisch abgetrennt werden, doch giebt es auch flüssige Stearoptene, z. B. Cineol aus *Oleum Cinae*.

Die Terpene und Stearoptene führen, je nachdem sie von verschiedenen Pflanzen abstammen, in der Praxis häufig verschiedene Namen, es ist jedoch erwiesen, dass unter den früher benützten Namen (*Carven*, *Citren* u. s. w.) sich häufig identische Substanzen verbargen. Vergl. über die Terpene S. 465.

Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Oele nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Oelen, minderwerthigen ätherischen Oelen (Terpentinöl); die schwefelhaltigen Oele wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spec. Gewicht, durch fractionirte Destillation und Nachweis des Alkohols im Filtrat mittels der Jodoformreaction. Auch mischen sich so gefälschte Oele nicht klar mit fetten Oelen. — Fette Oele erkennt man daran, dass sie auf Papier einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Oele, ausgenommen wenn sie Ricinusöl enthalten, nicht klar mit 90 %igem Alkohol. — Zusatz minderwerthiger Oele lässt sich nur schwer, am besten durch Vergleichung mit reinen Oelen oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen.

Alte Oele sind dickflüssig, besitzen terpentinartigen Geruch, saure Reaction (ist aber kein absolutes Criterium für schlechte Waare, da auch viele gute Oele sauer reagiren); so veränderte Oele sind gleichfalls zu beanstanden.

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Oele wird am zweckmässigsten in der Weise geprüft, dass man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt.

Der erhaltene „Oelzucker“ wird in einer grösseren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Oleum Anisi (von *Pimpinella Anisum*) ist bei niedriger Temperatur fest und schmilzt oberhalb 15° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, spec. Gewicht 0,980—0,990. Die alkoholische Lösung sei klar und indifferent gegen Lackmus. Durch Eisenchlorid werde sie nicht gefärbt (saure Reaction könnte von Verfälschung durch phenolartige Körper herrühren). Es enthält etwa 90 % festes Anethol, $C_{10}H_{12}O$, welchem der Anisgeruch eigen ist, ferner ein Terpen der Formel $C_{10}H_{16}$, welches noch nicht näher untersucht ist. Die nähere Zusammensetzung des Anethols ist $= C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5$.

Oleum Aurantii florum (von *Citrus vulgaris*) nimmt mit gesättigter Natriumbisulfidlösung geschüttelt purpurrothe Farbe an. Es enthält etwa 1 % eines

Aurade genannten festen Körpers, der Hauptbestandtheil sind Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$.

Oleum Cajeputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelswaare rührt von geringem Kupfergehalt her. Wird 1 Th. Jod mit 5 Th. Cajeputöl bei 50° zusammengerieben, so gesteht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Krystallbrei. Enthält ein flüssiges Stearopten Cajeputöl $C_{10}H_{18}O$, welches identisch mit Cineol und Eucalyptol ist; ausserdem ein Cajeputen genanntes Terpen $C_{10}H_{16}$.

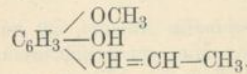
Oleum Bergamottae (von *Citrus Bergamia*, Risso). Ein durch Auspressen der Fruchtschalen erhaltenes grünes Oel. Spec. Gewicht 0,85—0,88; Siedep. 183 bis 195° . Enthält Limonen, Dipenten (beide $C_{10}H_{16}$), das krystallisirende aber geruchlose Bergapten ($C_{11}H_{18}O_4$), endlich als wichtigste Bestandtheile Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Linaloolacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{17}$ (Linalool ist ein ungesättigter Alkohol der Fettreihe).

Oleum Calami (von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbraunes Oel von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst nimmt es auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrothe Färbung an. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind nicht näher bekannt.

Oleum Carvi (von *Carum Carvi*) besteht aus den gegen 224° siedenden Antheilen des Kümmelöles. Spec. Gewicht sei 0,960. Ein niedrigeres spec. Gewicht würde vermuthen lassen, dass dem Oel absichtlich ein Theil des Carvols entzogen wurde. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid entweder nicht verändert oder nur schwach röthlich bis violett gefärbt. Wird eine Mischung von 10 Th. Kümmelöl, 8 Th. Alkohol und 1 Th. Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt sie zu einem weissen Krystallmagma von Carvolhydrosulfid $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$. — Es enthält etwa 70% flüssiges Carvol $C_{10}H_{14}O$ und etwa 30% eines früher Carven genannten Terpens $C_{10}H_{16}$, welches jetzt als Limonen erkannt ist. Nur das Carvol ist der Träger des specifischen Kümmelaroma's.

Oleum Caryophyllorum (aus den Gewürznelken) besitzt gelbliche bis bräunliche Farbe. Das spec. Gewicht sei mindestens 1,06. Es verändert den Lackmusfarbstoff nicht. — Eine Lösung von 2 Tropfen Nelkenöl in 4,0 Spiritus soll auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine grüne Färbung annehmen. — Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser darf keine saure Reaction zeigen (altes Nelkenöl), und wenn es nach dem Erkalten ganz klar filtrirt wurde, durch Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt werden (Phenol), auf Zusatz von Kalkwasser aber muss es gelb werden. — In dem gleichen oder einem grösseren Volumen Spiritus muss es sich klar lösen (fette Oele).

Das Nelkenöl enthält neben einem Terpen der Formel $C_{15}H_{24}$ als Hauptbestandtheil einen phenolartigen Körper, das Eugenol



Der Träger des Nelkengeruches ist das Eugenol.

Oleum Cinnamomi (von *Cinnamomum Cassia*), ein gelbes oder gelbbraunes Oel von 1,055—1,065 spec. Gewicht. Werden 4 Tropfen Zimmtöl ohne Erwärmung mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt, so bilden sich Krystalle von Zimmtsäure. — Eine Lösung von 1 Tropfen Zimmtöl in 10 cem Spiritus darf sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung nur braun, nicht aber grün oder blau färben (Nelkenöl). — Das Zimmtöl besteht hauptsächlich

lich aus Zimmtaldehyd $C_6H_5-CH=CH-COH$; hieraus erklärt sich die Bildung von Zimmtsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Zimmtöl.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*), durch Pressen der frischen Citronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Oel, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fractionirte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinöl (Ol. Portugallo) sind nur durch feine Nasen zu constatiren. Es enthält Kohlenwasserstoffe (Pinen und Limonen) der Formel $C_{10}H_{16}$. Träger des Geruches ist das Citral (oder Geranial) $C_{10}H_{16}O$, ein Aldehyd der Fettreihe.

Oleum Foeniculi (von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Oel. Das spec. Gewicht sei nicht unter 0,960. In der Kälte setzen sich bisweilen Krystalle von Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Oele). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenol). Enthält neben Terpenen (Pinen und Dipenten) der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol $C_{10}H_{12}O$, ausserdem das schon bei $+5^\circ$ schmelzende Fenchon $C_{10}H_{16}O$.

Oleum Juniperi (von *Juniperus communis*) verharzt leicht. Es besteht im Wesentlichen aus Pinen $C_{10}H_{16}$. Der den specifischen Geruch des Oeles bedingende Körper ist noch nicht näher bekannt.

Oleum Lavandulae (von *Lavandula vera*), gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,885—0,895. Mit Spiritus oder 90%iger Essigsäure lässt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fractionirte Destillation zu erforschen. Enthält Limonen $C_{10}H_{16}$, ferner Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Ester (der Essigsäure und Buttersäure) dieses Alkohols.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Es besteht der Hauptsache nach aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ (Pinen und Dipenten), ausserdem enthält es festes Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Oleum Menthae piperitae (von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Oel. Spec. Gewicht 0,90—0,91. Es lässt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Oel befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde. Spirituszusatz wäre durch fractionirte Destillation zu erkennen. Es enthält Menthol oder Menthampher $C_{10}H_{20}O$, ausserdem Terpene (Menthen $C_{10}H_{18}$ und Limonen $C_{10}H_{16}$).

Oleum Rosae (von *Rosa*), blassgelbliches Oel, aus dem sich in niedriger Temperatur Krystallfitter ausscheiden, die bei $12-15^\circ$ wieder verschwinden. (Ist eine höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht auf eine Fälschung, vielleicht mit Cetaceum vorhanden.) Wird 1 Th. des Oeles mit 5 Th. Chloroform verdünnt und dann mit 20 Th. Weingeist versetzt, so scheiden sich krystallinische Flitter aus; die von diesen abfiltrirte weingeistige Mutterlauge darf mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthen (Stearinsäure). — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Ol. Pelargonii rosei*), dieselbe ist nur durch eine feine Nase herauszufinden.

Bestandtheile: Ein geruchloser, der Paraffinreihe angehöriger fester Kohlenwasserstoff (der sich beim Erkalten ausscheidet) der Zusammensetzung $C_{16}H_{34}$; der riechende Bestandtheil hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und ist identisch mit dem im Geraniumöl enthaltenen Geraniol.

Oleum Rosmarini (von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Oel von campherähnlichem Geruch, welches gegen 170° siedet. Es besteht hauptsächlich aus

Pinen $C_{10}H_{16}$, ausserdem sind vorhanden in geringeren Mengen: Cineol $C_{10}H_{18}O$, Japancampher $C_{10}H_{16}O$ und Borneol $C_{10}H_{18}O$.

Oleum Thymi (von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder röthliches Oel; dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblichbraun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.)

Bestandtheile: Neben Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$, ein Kohlenwasserstoff: Cymol = $C_{10}H_{14}$.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Körpern, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie sind sämmtlich unkrystallisirbar, von gummiähnlicher Beschaffenheit; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer von einander zu trennender Körper, die aber durchweg sauren Character besitzen. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definiren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle Harze bestimmte Producte, nämlich: Resorcin, Phloroglucin, Paroxybenzoësäure, Protocatechusäure.

Resina Pini, Pix alba. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rothtanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum grössten Theil von seinem Terpeninölgehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weisspech. Dasselbe enthält neben Terpeninöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen; mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze, welche „Harzseifen“ genannt werden. Hauptbestandtheile sind 2 isomere Harzsäuren, Abietinsäure und Pimarsäure, beide von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$.

Colophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietineen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpeninöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch ebenso verhalten wie das Weisspech. Bestandtheile sind Abietinsäure und Pimarsäure. Seine Anwendung zum Harzen des Violinbogens, zur Darstellung von Lacken ist bekannt, die Benutzung zur Seifenfabrikation ist schon besprochen.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Coniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schliesst häufig kleine Thiere ein. Wird durch Reiben elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur theilweise. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Wohlgeruch. Bei der Destillation liefert es grosse Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Copal), im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteincolophonium, welches zur Darstellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalihydrat wird Bernsteinsäure erhalten (Unter-

schied vom Copal). Es war schon im Alterthum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Electron (τὸ ἤλεκτρον) beliebt.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistacienarten*, ist in Alkohol zum grössten Theil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandtheile: Masticin $C_{20}H_{32}O$ und Mastixsäure $C_{20}H_{32}O_2$.

Sandarac (von *Callitris quadrivalis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heissem wasserfreien Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandtheile: Wenig bekannte Harze.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol grösstentheils löslich. Enthält neben citronenartig riechendem ätherischem Oel noch amorphes Harz und Gummi. Erweicht beim Kauen!

Resina Jalapae wird durch Extraction der zerkleinerten Jalapenknollen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandtheil ist das Glycosid Convolvulin (Rhodeoretin $C_{31}H_{50}O_{16}$), welches in Zucker und Convolvulinol $C_{13}H_{24}O_3$ gespalten werden kann. Ausserdem enthält es noch eine Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$ genannte, harzartige Substanz.

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Aether löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus.

Resina Guajaci (von *Guajacum off.*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydirende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon färben es blau. Enthält Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ und Guajaconsäure $C_{19}H_{26}O_5$; letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Guajakol $C_8H_4(OCH_3)OH$.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Bestandtheile sind flüchtiges Oel, Harze, Gummi und Unreinigkeiten.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harzen) noch ätherische Oele, Proteinstoffe, Gummi und undefinirbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) enthält verschiedene Harze, Gummi, Leimsubstanz, ätherisches Oel, Wasser.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält verschiedene Harze, flüchtiges Oel, Gummi, äpfelsauren Kalk. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Umbelliferon $C_9H_6O_3$.

Asa foetida (von *Ferula Scorodiosma*) ist in frischem Zustande weiss, färbt sich an der Luft bald rosaroth. Enthält ein Ferulasäure genanntes Harz, Gummi, verschiedene Salze und einige Procente eines flüchtigen, schwefelhaltigen Oeles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt.

Gutti (von *Garcinia Morella*) giebt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisiren der Lösung in gelben Flocken aus. Enthält Gambogiaharz (Gambogiasäure), Gummi und phenolartige Körper.

Cautschouc ist ein Bestandtheil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Mitglieder der Euphorbiaceen diesen werthvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaft gelangt als Rohcautschouc in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist es weiss. Alkohol und Aether lösen es nur wenig, am besten löst es sich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Es enthält

keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt es Schwefel auf (Vulkanisiren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Cautschouc mit etwa 60% Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heisst Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Cautschouegegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden.

Gutta Percha, der eingetrocknete Milchsaff von *Isonandra Gutta*. In rohem Zustande eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiss. Ist ebenfalls sauerstofffrei und dem Cautschouc sehr ähnlich. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepresst, auch in Platten gewalzt werden.

Balsame.

Sie bilden den Uebergang von den ätherischen Oelen zu den Harzen und sind vielleicht Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen.

Balsamum Copaïve (von div. *Copaïfera*-Arten) giebt bei der Destillation mit Wasser Terpen; im Rückstande hinterbleibt die mit der Pimarsäure isomere Copaïvesäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke.

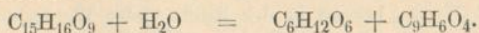
Balsamum Peruvianum (von *Toluifera Pereira*) enthält als Hauptbestandtheil Cinnameïn (Zimmtsäurebenzyläther $C_6H_5-CH=CH-COOC_7H_7$), ferner Harz, freie Zimmtsäure, Extractivstoffe, Wasser. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf.

Styrax (von *Liquidambar orientale*) ist in Alkohol nur theilweise löslich. Zum pharmaceutischen Gebrauche soll die Handelswaare gereinigt werden. Sie wird in Benzol gelöst und die filtrirte Lösung eingedampft. Bestandtheile sind: Harz, Zimmtalkohol, Styracin und Styrol und Storesin.

Glycoside.

Unter Glycosiden verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glycosen (Zuckerarten und zwar meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Zucker und jenen „anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wiederum Wasser auf und zerfallen in ihre Componenten. Sie sind bisher in fast allen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen (Blätter, Rinde, Wurzel, Früchten) gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahirt man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrirten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glycoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

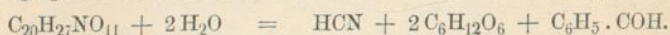
Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige oder wässerig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluoreszenz. Es zerfällt in Zucker und Aesculetin



Isomer mit Aesculin ist **Daphnin** (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in Zucker und Daphnetin gespalten wird.

Methyläsculetin, $C_9H_8(CH_3)O_4$, ist die sog. Chrysatropasäure, d. i. der Schillerstoff der Belladonna.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Apricosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether als ein weisses Krystallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd



Das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muss das Mandelpulver daher behufs der Spaltung stets genügend lange mit kaltem Wasser macerirt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in Zucker und Hydrochinon gespalten.



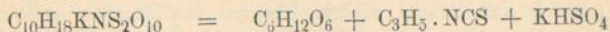
Digitalin (nach *Kiliani* = $[C_5H_8O_2]_x$) in *Digitalis*-Arten enthalten. Die Zusammensetzung und Wirkung des Digitalins ist je nach der Darstellung sehr verschieden. Die amorphen Präparate wirken milder, die krystallisirten sehr intensiv. Der Arzt hat daher genau anzugeben, welches Präparat er verordnen will. Die wichtigsten sind:

1. Digitalin. germanic. (amorph.),
2. — gallic. amorphum,
3. — gallic. crystallisatum = Digitoxin, $C_{31}H_{32}O_7$.

Glycyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süssholzwurzel theils frei, theils an Kalkerde und Ammoniak gebunden vorhanden. Man erhält es durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süssholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein braunes süßschmeckendes Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wässrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es in Zucker und Glycyrretin, einen harzartigen Körper.

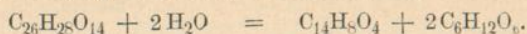
Indican, $C_{52}H_{62}N_2O_{34}$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das Indigoweiss ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist als Kaliumsalz in dem Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in Zucker, Allylsenföl und primäres Kaliumsulfat



entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin“.

Ruberythrin säure, $C_{26}H_{28}O_{14}$. Ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Alizarin.



Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Saligenin



Bitterstoffe, Körper unbekannter Constitution.

Unter diesen Namen werden einige dem Thier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefasst, welche besonders ihrer medicinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empirischen Formeln bekannt ist.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$, Aloëbitter, ist in den Aloë-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser gewonnen werden. Es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln von bitterem Geschmack, die in warmem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Es bildet den Hauptbestandtheil des *Extr. Aloës*.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraction von spanischen Fliegen mit Aether oder Chloroform erhalten; es krystallisirt in feinen weissen Blättchen und ist in heissem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien giebt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird durch stärkere Säuren wieder Cantharidin gefällt. Das Kaliumsalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ wurde subcutan gegen Tuberculose empfohlen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet den wirksamen Bestandtheil der *Flores Cinae* (Blüthenkörbchen von *Artemisia maritima*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zwitterblüthen mit Kalkmilch gekocht, — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Santonin bildet weisse, perlmutterartig glänzende Krystalle, die unter dem Einfluss des Lichtes sich gelb färben (Photosantonin). Schmelzpunkt 170° . Es löst sich in etwa 5000 Th. kaltem oder in 250 Th. siedendem Wasser, ferner in 44 Th. Weingeist oder 4 Th. Chloroform. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so darf eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung soll die Flüssigkeit schön violett werden (Identität). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es zunächst keine Färbung (Unterschied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird Santonin mit 100 Th. Wasser und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure aufgeköcht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem Strychnin herühren; Verwechslungen von Santonin mit Strychnin, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides; es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Wegen dieses Verhaltens wird ihm auch der Name Santonsäure beigelegt. Der Genuss starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt Chromatopsie, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Organische Basen, Alkaloïde.

Unter organischen Basen verstehen wir Verbindungen basischen Characters, welche sich vom Ammoniak dadurch ableiten, dass Wasserstoffatome desselben durch organische Reste vertreten sind. Wir haben bereits eine Reihe solcher Verbindungen kennen gelernt, z. B. Methylamin, Trimethylamin, Anilin, Toluidin u. s. w. Sie characterisiren sich dadurch, dass der basische Character des Ammoniaks in diesen Verbindungen erhalten ist; sie liefern ebenso wie das Ammoniak Salze durch einfache Addition zu den Säuren.

Mit dem Namen Alkaloïde umfasst man nun solche organischen Basen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, bzw. aus Vegetabilien durch einfache Operationen gewonnen werden können. Das natürliche Vorkommen der organischen Basen ist also das Criterium, ob einer solchen Verbindung der Name „Alkaloïd“ beigelegt wird oder nicht. — In physiologischer Beziehung sind die Alkaloïde sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandtheile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen worden. Und weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, so neigt die Medicin immer mehr dazu, statt der unsicher und ungleichmässig wirkenden Vegetabilien die bezüglichen Alkaloïde zu verordnen. — Die aus faulenden thierischen Geweben isolirten Basen, welche gewissen Alkaloïden sehr ähnlich sind, nennt man Ptomaine oder Ptomatine.

Zur Gewinnung der Alkaloïde extrahirt man in der Regel die betreffenden Pflanzentheile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloïde enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Uebersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Potasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glycoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, fällt die Base mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtriren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Aether, Chloroform, Amylalkohol.

Alle Alkaloïde geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kaliumcadmiumjodid, Quecksilberkaliumjodid u. a. sog. „allgemeinen Alkaloïdreagentien“ characteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden. Die freien Alkaloïde sind sämmtlich nur schwer in Wasser,

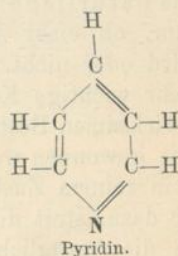
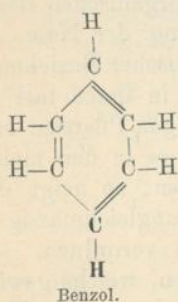
leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rothes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr verschieden, die weinsauren Salze aller bekannten Alkaloïde sind in Alkohol leicht löslich.

Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist nur bei wenigen Alkaloïden Genaueres bekannt; in vielen Fällen ist nun ihre empirische Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. — Man pflegt sie einzuteilen in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige. Erstere sind in der Regel flüssig und mit Wasserdämpfen flüchtig, letztere meist fest und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Als die Muttersubstanz sehr vieler, vielleicht der meisten Alkaloïde wird das Pyridin und das diesem verwandte Chinolin angesehen.

Pyridin, C_5H_5N , bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandtheil des Dippel'schen Thieröles, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Spec. Gewicht = 0,980, Siedepunkt $116-117^\circ$. In reinem Zustande wird es bei Asthma inhalirt, in unreinem Zustande (als sog. Pyridinbasen) zum Denaturiren von Spiritus verwendet.

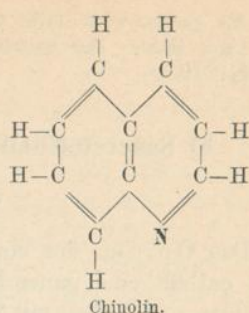
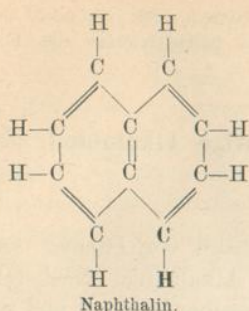
Von seiner Constitution macht man sich die Vorstellung, dass es Benzol ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine grosse Anzahl Abkömmlinge ab.

Chinolin, C_9H_7N , ist im Steinkohlentheer und im *Dippel'schen* Thieröl (*Ol. animale aeth.*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch ist es erhalten worden durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitete eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei 238° , ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Chemisch ist es aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Seinem ganzen Verhalten nach characterisirt es sich als Base, giebt also mit Säuren Salze. Pharmaceutisch wichtig ist namentlich das weinsaure Salz.

Chinonium tartaricum wird durch Neutralisiren einer wässerigen Weinsäurelösung mit Chinolin erhalten und krystallisirt in farblosen Krystallen von der Formel $(C_9H_7N)_3 \cdot (C_4H_6O_6)_4$, die schwach nach Bittermandelöl riechen. Es löst sich in etwa 70 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol auf; die wässerige Lösung besitzt nicht gerade unangenehmen, pfefferminzähnlichen Geschmack. Wegen ihrer antiseptischen und antipyretischen Eigenschaften finden das Chinolin und seine Salze medicinische Verwendung namentlich zu Pinselungen bei Diphtherie und zu kosmetischen Mundwässern.

a) Sauerstofffreie, flüchtige Alkaloide.

Piperidin, $C_5H_{11}N$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in grösserer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduction von Pyridin mit nascirendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydropyridin aufzufassen: $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, bei 106° siedend.

Coniin, $C_8H_{17}N$, ist in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahirt, der Auszug mit Natronlauge versetzt und destillirt. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt und eingeeogt, der Rückstand mit Alkoholäther ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniaksalze, gelöst wird. Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Aether aus, destillirt den Aether im Wasserbade ab und rectificirt das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrome. In frischem Zustande bildet es eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heissem. Durch Einfluss von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = Propylpiperidin = $C_3H_{10}(C_3H_7)N$.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2%, ordinäre Pfälzer Sorten bis zu 10%). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nicotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluss von Luft und Licht bräunt es und verdickt es sich

bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine zweisäurige Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

b) Sauerstoffhaltige, nicht flüchtige Alkaloïde.

Opiumbasen.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloïden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isolirt worden: Morphin, Codeïn, Narcotin, Thebaïn, Narceïn, Papaverin, Cryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrocotarnin, Lanthopin, Codamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium theils in freiem Zustande, zum grössten Theile jedoch an Mekonsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloïde ist das Morphin, es ist auch in grösster Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10—20 % Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narcotin vor, dessen Gehalt bis auf 10 % steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1 %. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden Morphin, Codeïn und Narcotin.

Gewinnung der Basen. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Mekonsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingeengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Codeïn in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Codeïns abfiltrirten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narkotin gefällt, während Narceïn in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in 1000 Th. kaltem und 400 Th. siedendem Wasser, sowie in 30 bis 40 Th. Alkohol, auch in heissem Amylalkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es schwer löslich. Es löst sich dagegen in ätzenden Alkalien, auch in flüchtigen Oelen; in Ammoniak ist es nur schwer löslich.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine einsäurige Base, es liefert also also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Ferner ist es characterisirt durch ein bedeutendes Reductionsvermögen; es reducirt Ferrisalze zu Ferrosalzen, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reactionen gegründet.

Reactionen. 1. Durch conc. Salpetersäure wird es erst blutroth, dann gelb gefärbt. 2. In conc. Schwefelsäure löst es sich farblos auf; wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählig roth. 3. Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, Berliner Blau, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyankalium reducirt wird. 4. Reibt man Morphin mit etwas conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt Abscheidung von schwarzem metall. Wismuth.

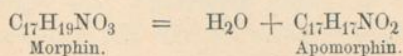
Morphinum aceticum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Krystallisirenlassen der Lösung als ein gelbliches Krystallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgibt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, dass an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensirt werden soll, wenn *Morph. acetic.* zu subcutanen Einspritzungen verordnet wird.

Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrirten Lösung zu gewinnen. — Es bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle und kommt im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Stücken vor. Es löst sich in 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagirt neutral. Ebenso löst es sich in 50 Th. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet verliere es nicht mehr als 14,5% Wasser. (Die 3 Mol. Krystallwasser entsprechen 14,4%.) Die wässrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumcarbonat sofort weisse Krystalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Ueberschuss von Ammoniak, noch in Aether leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz roth. — Reibt man es mit conc. Schwefelsäure an und streut Wismuthsubnitrat darauf, so erfolgt unter Braunfärbung Reduction des letzteren zu metallischem Wismuth. — So oft essigsames Morphin zu subcutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensiren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Durch Austrocknen bei 100° bis zu constantem Gewicht verliere es nicht mehr als 12% Wasser (der Formel entsprechen 11,8%).

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150°, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



Man übersättigt den Röhreninhalt mit doppeltkohlensaurem Natrium und schüttelt hierauf mit Aether oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder Chloroformlösung mit conc. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ein weisses oder grauweisses, trockenes krystallinisches Pulver. Die wässrige Lösung reagirt neutral. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. (Die freie Base löst sich darin.) Bei feuchter Luft dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün (durch Sauerstoffaufnahme!) Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es blutrothe Färbung an. In einem Ueberschuss von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäss bald purpurrothe, schliesslich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Silberrnitratlösung wird durch dieses Salz zu Metall reducirt. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbicarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün. —

Die wässrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, welches mit 100 Th. Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen.

Die Aufbewahrung geschehe geschützt vor Licht.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3$. Methylmorphin krystallisirt aus Aether wasserfrei; aus heissem Wasser mit 1 Mol. H_2O . Kann synthetisch aus Morphin und Jodmethyl erhalten werden. Daher ist seine Formel $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Aether, Chloroform, ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwirten die Krystalle; das wasserfreie Codeïn schmilzt bei 155° . In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Aetzkalilauge nur wenig (Unterschied vom Morphin). In Ammoniakflüssigkeit löst es sich etwa im gleichen Verhältniss wie in Wasser auf. (Abweichend vom Morphin.) 0,005 g Codeïn lösen sich in 10 g conc. Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblaue Färbung an.

Codeïnum phosphoricum, Codeïnphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 2H_2O$. Wird durch Sättigung von Codeïn mit Phosphorsäure und Fällung der conc. Lösung mit Alkohol erhalten. Enthält etwa 8% Krystallwasser. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin). —

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisirt in farblosen Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutroth, dann violett.

Chinabasen.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten ausser einem Gerbstoff (Chinagerbsäure) eine Anzahl von Basen (Alkaloïden), von denen die nachstehenden die wichtigsten sind.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$,
Chinidin (Conchinin) $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$.

Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinae fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 % Cinchonin und nur 0,5 % Chinin —, während die gelben und rothen Chinarinden (*Cort. Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (ca. 3,5 % Chinin und 0,5—2 % Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch lässt jede Chinarinde zu, deren Gesamtgehalt an Alkaloïden mindestens 5 % beträgt, giebt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Culturinde den Vorzug.

Gewinnung der Chinaalkaloïde. Man extrahirt die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumcarbonat im Ueberschuss hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser, und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle ein. Es krystallisirt erst Chininsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlauge enthalten Chinidinsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der wesentlich aus Chinidin und Cinchonidin besteht und als Chinioïdeum in den Handel kommt.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumcarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei 120°, schmeckt stark bitter; seine wässrige Lösung reagirt alkalisch. Es ist eine zweisäurige Base und giebt sowohl mit 1 Aequivalent als auch mit 2 Aequivalenten von Säuren Salze.

Reactionen. 1. Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochin-Reaction). 2. Löst man ein Chininsalz in Chlorwasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrothe Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$; eigentlich ein basisches Salz, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weisse, weiche Krystallnadeln, welche mit 3 Th. Spiritus oder 34 Th. Wasser neutral reagirende Lösungen geben. Dieselben zeigen, auch auf Zusatz freier Säuren, keine Fluorescenz, dagegen geben sie die Thalleiochinreaction und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei 100° getrocknet verliere es nicht mehr als 9% Wasser (die Theorie verlangt 9,08%). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenem Natrium sulfuric. gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man $\frac{1}{2}$ Stunde bei 15° stehen, dann filtrire man. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chin. sulfuricum beschriebenen Form geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloide, namentlich Cinchonin). — Die 1%ige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalze). — Beim Befeuchten mit Salpetersäure färbe es sich nicht roth (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser durchschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloide, namentlich Morphin).

Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, eigentlich basisch schwefelsaures Chinin, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weisse Krystallnadeln von bitterem Geschmack, die in 6 Th. siedendem Spiritus und in 25 Th. siedendem Wasser löslich sind. Von kaltem Wasser sind etwa 800 Th. zur Lösung erforderlich. Die wässrige Lösung reagirt neutral oder wenigstens nicht sauer (Unterschied von dem folgenden Präparat) und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluorescenz. Sie zeigt die Thalleiochinreaction und giebt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Unterschied von Chinin. hydrochlor.).

Prüfung. Durch Trocknen bei 100° darf das Salz höchstens 15% seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16,18%, indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer). —

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure darf das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muss sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf $40-50^\circ$ klar lösen; die Lösung muss auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) 2 g Chininsulfat, welches bei $40-50^\circ$ völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohr mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf $60-65^\circ$ erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probirrohren und mische allmählig Ammoniakflüssigkeit von 15° hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloiden, besonders Cinchonin nachweisen. Sie beruht auf folgenden Thatsachen: Chininsulfat

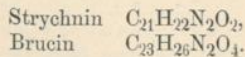
ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sog. Nebenalkaloide. Von den letzteren gehen daher sehr viel grössere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel grössere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm. (Kerner'sche Probe.)

Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, entsteht, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und krystallisiren lässt. Es ist eigentlich das neutrale Salz. Es bildet weisse, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 Th. Wasser oder 32 Th. Spiritus bläulich fluorescirende, sauer reagierende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa $80^\circ C$. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. darf es nicht mehr als 23 % Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99 %). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochinreaction. Ist nicht mehr officinell.

Chininum ferro-citricum, ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13 % betragen, was etwa 10 % Chinin entspricht.

Chinioïdinum. Aus den Mutterlaugen, welche bei Gewinnung der Chinaalkaloide übrig bleiben, wird durch Natriumcarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chinioïdinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den krystallisirenden Alkaloïden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioïdin aus amorphem Chinin, amorph. Chinidin, Chinizin, Cinchonidin gemengt mit unbekanntem Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche Massen von glänzendem, muscheligen Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform.

Strychnosbasen.



Diese beiden Alkaloïde kommen in den Samen und in anderen Theilen verschiedener Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) vor.

Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Brechnüsse mit heissem 50 %igem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Bruцин, durch den heissen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Aether nahezu unlöslich. In wässerigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Aequivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reactionen. 1. Löst man ein Körnchen Strychnin in conc. Schwefelsäure und fügt dann ein angefeuchtetes Kryställchen Kaliumdichromat hinzu, so entstehen schön violette Farbenringe. 2. In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfoeyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön krystallisiertem Sulfoeyanstrychnin.

Strychninum nitricum, $C_{21}H_{21}N_2O_2 \cdot HNO_3$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Krystallnadeln von stark bitterem Geschmack und löst sich in 90 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner ist es in 70 Th. kaltem oder 5 Th. siedendem Spiritus löslich. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure eingeworfen, so färbt es diese andauernd roth.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben darf es sich wohl gelb, nicht aber roth färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch conc. Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloïde, Zucker). — Aus einer concentrirten wässerigen Strychninnitratlösung fällt Kaliumchromat rothgelbes chromsaurer Strychnin, welches auf Zusatz von conc. Schwefelsäure violett gefärbt wird (s. oben).

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch conc. Salpetersäure wird es roth gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasseranalyse zum Nachweis der Salpetersäure benutzt:

Man löst ein Körnchen Brucin in conc. reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rothfärbung.

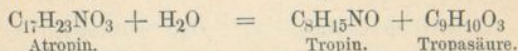
Veratrin kommt in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadillsamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrirten Colaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weisse Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weisses Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rothes Lackmuspapier langsam bläut. Es löst sich in 4 Th. Spiritus und in 2 Th. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Aether. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaction. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure giebt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In concentrirter siedender Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. Mit 100 Th. conc. Schwefelsäure zu-

sammengerieben, giebt es eine grünlichgelb fluorescirende Lösung, die bald kirschrothe Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in conc. Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schliesslich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden.

Veratrin characterisirt sich ausser den angegebenen Reactionen noch dadurch, dass es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark reizt, z. B. heftiges Niesen erregt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, ist in allen Theilen der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, enthalten. Zur Darstellung extrahirt man gepulverte Belladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Colaturen bis auf Sirupsdicke ein. Hierauf setzt man Kalihydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben krystallinisch erhalten werden kann. Es bildet weisse bei 115° schmelzende Krystalle, die in etwa 300 Th. Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt rein bitter. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin.



Neuerdings ist es aus diesen Bestandtheilen auch synthetisch dargestellt worden. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzaldehyd oxydirt. Atropin ist optisch inactiv.

Reactionen. 1. Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit conc. Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen und fügt nun vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser hinzu, so tritt ein hyacinthenartiger Geruch auf. 2. Die Atropinverbindungen wirken schon in grosser Verdünnung erweiternd auf die Pupille; am empfindlichsten hierfür ist das Katzenauge. 3. Dampf man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher durch Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (Vitali'sche Reaction).

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol bis zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser oder in 3 Th. Spiritus zu neutral reagierender Flüssigkeit löst; in Aether oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,001 g im Reagensglase vorsichtig, bis weisse Nebel zu entweichen beginnen und darauf unter Zusatz von 1,5 g conc. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 g Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Wirft man als-

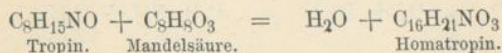
dann in die Flüssigkeit einen kleinen Krystall von Kaliumpermanganat, so muss Bittermandelölgeruch auftreten (s. oben). — Die wässrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloïde) und muss noch bei einem Gehalt von 0,1% des Salzes scharf und bitter schmecken (Zusätze von anderen organischen Substanzen, z. B. Zucker).

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, dass es optisch activ und zwar linksdrehend ist (l^0). — Im übrigen giebt es die oben für Atropin angegebenen drei Reactionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, (*Scopolamin*) neben Hyoscyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solaneen vorkommend. Es ist bisher noch nicht krystallisirt, sondern nur als Sirup erhalten worden. Es giebt gleichfalls die Reactionen, welche oben für Atropin angegeben waren.

Hyoscinum hydrobromicum, Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Neutralisiren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und giebt die Vitali'sche Reaction; s. bei Atropin.

Homatropin, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Oxytoluyltropein wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsproduct des Atropins) mit Mandelsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



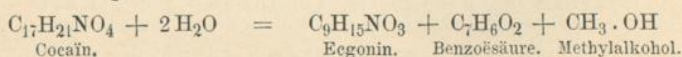
Krystalle, bei etwa 95° schmelzend. Das Homatropin giebt die Vitali'sche Reaction nicht mehr so deutlich wie Atropin und Hyoscyamin.

Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weisses, geruchloses krystallinisches Pulver, welches die Vitali'sche Reaction nur vorübergehend giebt; vergl. bei Atropin.

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Cocablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) natürlich vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Cocablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodalösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzin oder Petroleum extrahirt. Die Auszüge, welche die freie Cocaïnbase enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Cocaïn als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird die freie Cocaïnbase gefällt und hierauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp. 98° . Bitterschmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten in: Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin.



Aus diesen Spaltungsproducten kann es auch wieder aufgebaut werden (sog. synthetisches Cocaïn). Neben dem Cocaïn sind in den Cocablättern noch andere Basen enthalten, z. B. flüssige, noch ungenügend bekannte, welche als Hygrin zusammengefasst werden, ferner feste, welche als Coca-Nebenalkaloïde bezeichnet werden und (wie das Isatropylcocaïn) zum Theil stark giftig sind.

Cocaïnium hydrochloricum, Cocaïnhydrochlorid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, wird durch Neutralisiren von Cocaïn mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt. Farblose Krystalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. In der wässerigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen Niederschlag (von freiem Cocaïn), welcher in Weingeist und in Aether leichtlöslich ist.

Prüfung. Je 0,1 g des Cocaïnhydrochlorids sollen sich in 1 ccm conc. Schwefelsäure, ebenso in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder röthliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 ccm Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure sowie 1 Tropfen einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung hinzu. Es darf innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloïden der Coca, besonders Cinnamylcocaïn erfolgen.) —

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, *Eserin*, kommt in den Calabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extract der zerkleinerten Samen mit Natriumbicarbonat und Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die freie Base als harzige, zähe Masse. Die Salze des Physostigmins zersetzen sich ungemein leicht unter Rothfärbung, namentlich durch den Einfluss des Lichtes, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlen-saure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch die salicylsäure Verbindung. Im Gegensatze zum Atropin wirkt diese Base stark verengernd auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_6O_3$, enthält man durch Neutralisirung des amorphen Physostigmins mit Salicylsäure in wässriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Krystallen im Handel vor; letztere Sorte ist vorzuziehen. Es löst sich in 150 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist und hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wässrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine röthliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an. —

Prüfung. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salicylsäurereaction), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In conc. Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kryställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand giebt, welcher in Weingeist

mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Ueber-sättigen mit Essigsäure roth und zeigt starke Fluorescenz. Der obige Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grauer Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Roth übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaction). Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren!

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, kommt neben Jaborin in den Jaborandiblättern vor. Die Abscheidung der Base aus diesem Material geschieht nach einem complicirten Verfahren, dessen Beschreibung uns zu weit führen würde.

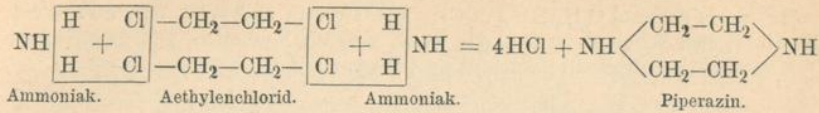
Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet farblose, hygroskopische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaction, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Aether aber fast unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blassgrünlicher Färbung. Die verdünnte wässerige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in concentrirten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloide.)

Künstliche Basen.

Der Umstand, dass die Alkaloide meist nur in geringen Mengen aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können, dass ferner die Cultur vieler Alkaloide liefernden Pflanzen an gewisse örtliche und andere Bedingungen geknüpft ist, dass endlich Naturkräfte, deren Wirkungen nicht abzuwenden sind, bisweilen den Ertrag erheblich reduciren, hat dazu geführt, dass die Chemiker, namentlich in den letzten Jahren, sich mit der Frage beschäftigten, ob die Alkaloide nicht synthetisch, d. h. künstlich herzustellen seien. Der Erfolg, welchen man seiner Zeit mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe gehabt hatte, liess diese Hoffnung als eine keineswegs unberechtigte erscheinen. Wenn sich dieselbe nun bisher noch nicht in dem gewünschten Maasse erfüllt hat, so ist doch schon heut mit Bestimmtheit vorauszusehen, dass die künstliche Herstellung aller natürlich vorkommenden Basen gelingen muss und nur noch eine Frage der Zeit ist, deren Lösung vielleicht schneller erfolgen wird, als es vorläufig den Anschein hat. Denn die bisherigen Versuche sind keineswegs fruchtlos geblieben; hat man vorläufig auch noch nicht gelernt, Chinin, Morphin künstlich herzustellen, so ist doch bereits die künstliche Darstellung des Coniins, des Cocaïns, des Atropins gelungen, auch ist man zu bisher unbekanntem Verbindungen gelangt, welche gewissen Alkaloiden (z. B. Chinin) ungewein nahe stehen und wie diese ausserordentlich werthvolle Eigenschaften besitzen. Im Nachstehenden sollen nur die zur Zeit medicinisch wichtigen Basen dieser Art behandelt werden.

Piperazin (C_2H_4NH)₂, Piperazidin, fälschlich auch „Spermin“

genannt. Wird im Princip durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid erhalten.

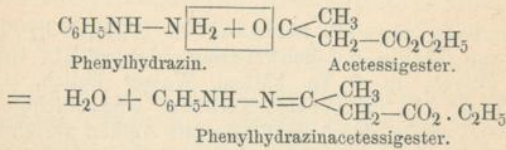


Farblose, stark hygroskopische Krystalle, bei 104—107° schmelzend. In Wasser leicht löslich zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Pikrinsäure giebt einen gelben, Kaliumwismuthjodid einen scharlachrothen Niederschlag.

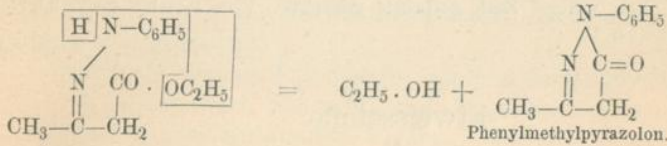
Giebt mit Harnsäure ein relativ leicht lösliches Salz (Piperazinurat), wird daher innerlich gegen Gicht verordnet (s. S. 421).

Antipyrin, Oxydimethylchinizin, Phenyl dimethylpyrazolon, C₁₁H₁₂N₂O, 1882 von Knorr dargestellt.

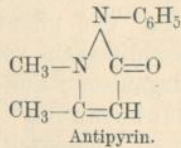
Darstellung. Phenylhydrazin wird mit Acetessigester erhitzt. Es bildet sich zunächst Phenylhydrazinacetessigester



welcher durch Abspaltung von Alkohol in Phenylmethylpyrazolon übergeht.



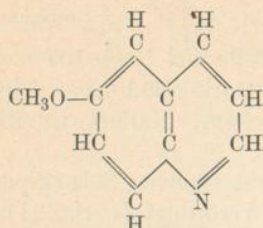
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylmethylpyrazolon wird Phenyl dimethylpyrazolon, d. i. Antipyrin gebildet.



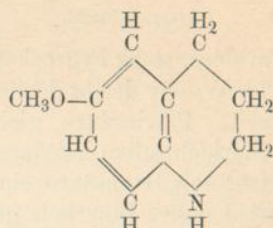
Antipyrin bildet farblose, fast geruchlose Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Schmelzp. 113°. Die wässrige Lösung giebt mit Gerbsäure reichliche Fällung von gerbsaurem Antipyrin, mit rauchender Salpetersäure bezw. salpetriger Säure grüne Färbung oder grüne Krystalle von Isonitrosoantipyrin, beim Erhitzen geht diese Färbung in Folge weiter gehender Zersetzung in Roth über. — Durch Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung tiefrothe Färbung, welche durch Schwefelsäure in Hellgelb übergeht.

Thallin, $C_9H_{10}N(OCH_3)$, Tetrahydroparachinanisol.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von Paranitroanisol $C_6H_4(NO_2)O \cdot CH_3$ und Paraamidoanisol $C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt. Es bildet sich Parachinanisol, welches durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff in Tetrahydroparachinanisol verwandelt wird.



Parachinanisol.



Tetrahydroparachinanisol.

Die freie Thallinbase bildet farblose, bei 42° schmelzende Krystalle. Characteristisch für das Thallin ist die Grünfärbung, welche seine Lösungen durch Einwirkung von Eisenchlorid erfahren. Der Name „Thallin“ ist von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig abgeleitet.

Thallinum sulfuricum, Thallinsulfat $(C_{10}H_{13}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Wird durch Sättigen von Thallin mit Schwefelsäure dargestellt. Gelblich weisses, krystallinisches Pulver, in 7 Th. kaltem Wasser löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. In ihr erzeugt Kalilauge eine milchige Trübung (von freier Thallinbase), welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung Grünfärbung. In conc. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung. Diese Lösung wird durch etwas Salpetersäure sofort tiefroth, nach einiger Zeit gelbroth gefärbt. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Eiweissstoffe.

Unter Eiweissstoffen, Proteïnsubstanzen oder Albuminaten verstehen wir eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper, welche in allen Theilen des thierischen und pflanzlichen Organismus enthalten sind. Sie werden ausschliesslich von den Pflanzen gebildet und erfahren im thierischen Organismus nur gewisse Umwandlungen. Durch den Namen „Proteïnsubstanzen“ wollte man ausdrücken, dass ein und derselbe Stoff in so mannigfaltigen Gestalten wie einst *Proteus* auftreten könne. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch keineswegs aufgeklärt, ja es hat sogar von den bisher aufgestellten empyrischen Formeln noch keine allgemeine Annahme gefunden. Dagegen liegen über ihre procentische Zusammensetzung einigermaassen übereinstimmende Angaben vor. Die nachstehende Zusammenstellung giebt ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,5 %
Wasserstoff	7,0 „

Stickstoff	15,5%
Sauerstoff	22,4 „
Schwefel	1,6 „

Demnach also enthalten alle Eiweisssubstanzen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sie alle als Spaltungsproducte Ammoniak, Asparaginsäure und andere Verbindungen. —

Die Eiweissstoffe scheinen sämmtlich in zwei Modificationen, einer löslichen und einer nicht löslichen, vorzukommen. In löslicher Form sind sie in den Pflanzen- und Thiersäften enthalten und können aus diesen durch Verdunsten unterhalb 50° gewonnen werden. Die löslichen Modificationen gehen bisweilen freiwillig in die unlöslichen über, oder können durch Erhitzen, durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in diese übergeführt werden. Dieser Vorgang wird Coaguliren genannt. Ihre wässerige Lösung wird durch Alkohol, starke Mineralsäuren — mit Ausnahme von Ortho- und Pyrophosphorsäure —, durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt (daher ist Eiweiss bei Vergiftungen mit Metallsalzen in der Regel ein vortreffliches Gegenmittel). In Alkalien, ebenso in conc. Essigsäure lösen sich die Eiweissstoffe auf; durch conc. Salpetersäure werden sie unter Bildung von Xanthoproteinsäure gelb gefärbt. Durch Pepsin, Pancreatin, Papaïn und ähnliche Fermente werden alle Eiweissstoffe in lösliche Peptone umgewandelt.

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt faulen sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen gasförmigen Producten.

Nach der älteren Anschauung wurden sie eingetheilt in Albumine, Caseïne und Fibrine; der Uebersichtlichkeit wegen soll diese Classification beibehalten werden.

Albumine. Eigentliche Eiweissarten. Dieselben gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°.

Eieralbumin ist neben Wasser, Fett, Traubenzucker und Salzen zu etwa 12% im Eiweiss der Vogeleier enthalten. Durch Eintrocknen bei nicht über 50° C. erhält man es in durchscheinenden gelblichen Massen, welche in Wasser aufquellen und schliesslich in Lösung gehen. Die Lösungen gerinnen beim Erhitzen auf 60—70°. Alkalien verhindern das Gerinnen, Säuren befördern es. Abgesehen von der Verwerthung als Nahrungsmittel findet das Eiweiss auch technisch vielfach Verwendung. So z. B. in der Druckerei zum Fixiren der Farben, ferner als Klebmittel zum Vergolden des Holzes, endlich zum Klären trüber Flüssigkeiten.

Blutalbumin oder Serumalbumin ist in fast allen thierischen Flüssigkeiten enthalten und wird am vortheilhaftesten aus dem Blutsrum gewonnen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich auch chemisch nur wenig von ihm. Technisch macht es Eieralbumin seiner grösseren Billigkeit wegen erfolgreiche Concurrenz.

Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften enthalten und coagulirt beim Aufkochen derselben. Es ist in der Regel die Ursache der

schnellen Veränderungen von Pflanzensäften. In reinem Zustande wurde es noch nicht erhalten. — Hierhin gehören die schon früher erwähnten Körper: Emulsin und Myrosin.

Caseine oder Käsestoffe; sie gerinnen nicht beim blossen Erhitzen, wohl aber bei Einwirkung von Säuren oder von Lab.

Casein oder thierischer Käsestoff ist in der Milch aller Säugethiere enthalten. Die Lösungen desselben gerinnen nicht beim Erhitzen, doch bildet sich an der Oberfläche derselben eine unlösliche Haut (Milchhaut); durch Alkohol, Säuren (auch Kohlensäure) und Lab wird das Casein aus der Milch gefällt. In trockenem Zustande ist es eine spröde, gelbliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Lösungen phosphorsaurer, borsaurer, kohlenaurer und ätzender Alkalien aber löslich ist.

Milch ist eine Auflösung von Casein, Eiweiss, Milchzucker und unorganischen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fetttropfen suspendirt sind. Kuhmilch besteht durchschnittlich aus etwa 4 % Casein, 3,5 % Butterfett, 4 % Milchzucker, 0,6 % Salzen und 88 % Wasser. Durch Einwirkung von Säuren oder Lab wird das Casein unlöslich abgeschieden und reisst die Hauptmenge des Fettes mit sich. Die vom Käse (Casein + Fett) abcolirte Flüssigkeit — die Molken — ist im Wesentlichen eine wässrige Lösung der unorganischen Salze und des Milchzuckers. Derselbe Process geht auch bei der freiwilligen Säuerung der Milch vor sich; in diesem Falle bewirkt die gebildete Milchsäure das Gerinnen des Caseins.

Legumin oder Pflanzenkäsestoff ist namentlich in den Samen der Leguminosen enthalten und wird aus den wässrigen Auszügen derselben durch Essigsäure gefällt. Es ist dem Casein sehr ähnlich und wird wie dieses durch Lab aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Fibrine oder Faserstoffarten sind in löslichem Zustande noch nicht erhalten worden.

Blutfibrin. Im Blut sind in gelöstem Zustande zwei Eiweisskörper enthalten, die man als fibrinoplastische und fibrinogene Substanz unterscheidet. Beide vereinigen sich beim Austritt des Blutes aus dem Organismus zu Fibrin. Man gewinnt Fibrin, indem man frisch gesammeltes Blut mit Ruthen peitscht und das sich fadenartig abscheidende Fibrin mit Wasser bis zum Verschwinden der rothen Farbe wäscht. Es ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, in trockenem Zustande harte, spröde Masse. In Wasser ist es unlöslich. In Kochsalzlösung und in Salpeterlösung quillt es stark auf.

Pflanzenfibrin oder Kleber ist in den Getreidearten enthalten. Zur Gewinnung rührt man Mehl (am besten Weizenmehl) zu einem steifen Teige an, bindet diesen in ein leinenes Tuch ein und wäscht ihn durch anhaltendes Kneten in Wasser aus. Dadurch werden Stärke und lösliche Eiweissstoffe entfernt, während der Kleber als gelblichgraue, zähe, klebende Masse zurückbleibt. Wahrscheinlich ist auch der Kleber nicht fertig gebildet in den Getreidearten vorhanden, sondern bildet sich erst ähnlich dem Blutfibrin bei der Behandlung derselben mit Wasser. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über.

Hornstoff, Keratin, steht den Eiweisssubstanzen sehr nahe und ist die Grundlage des Horngewebes (Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, Fischbein, Schildpatt etc.) der höheren Thiere. Seine Zusammensetzung ist annähernd die gleiche wie diejenige der Eiweissstoffe. Insbesondere enthält der Hornstoff auch Stickstoff und Schwefel.

Keratinum. Zur Darstellung werden geschabte Federspulen zunächst entfettet, dann mit Pepsin und Salzsäure behandelt, um alles darin Lösliche (Verdaubare) zu entfernen und hierauf in Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit gelöst. Anwendung zu keratinirten Pillen. Der Keratinüberzug wird nicht durch den sauren Magensaft, sondern erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst.

Leimsubstanzen.

Verschiedene Theile des thierischen Körpers, z. B. die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel, die mittleren Partien der Haut (Felle) geben beim anhaltenden Kochen mit Wasser an dieses einen in Wasser löslichen und beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarrenden Körper, den Leim, ab. Von den ähnlich zusammengesetzten Eiweissstoffen unterscheidet sich derselbe durch seine Löslichkeit in heissem Wasser und dadurch, dass er von Säuren nicht gefällt wird. Ueber seine chemische Zusammensetzung ist nur so viel bekannt, dass er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefel besteht. Man unterscheidet im Allgemeinen zwei Hauptarten, nämlich Knochenleim und Knorpelleim.

Knochenleim oder Glutin. Knochen werden durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff entfettet und hierauf mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die Knochenerde (kohlenaurer und phosphorsaurer Kalk) gelöst; dem Rückstand wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Leim entzogen. Die nach dem Erkalten der Leimlösung resultirende Gallerte wird in flache Stücke geschnitten, welche auf aus Bindfaden gefertigten Netzen getrocknet werden.

Besonders sorgfältig dargestellter Knochenleim kommt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Tafeln unter dem Namen Gelatine in den Handel. Die besten Gelatinesorten, im Handel als *Grénétine* bezeichnet, werden aus Kalbsfüßen und den Häuten junger Thiere bereitet. Die technischen Leimsorten bekommen der Haltbarkeit wegen in der Regel Zusätze von Zinksulfat und Alaun.

Die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren, verliert der Leim durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure. So behandelte Leimlösungen kommen als flüssiger Leim im Handel vor. Der Knochenleim geht mit Gerbsäure und mit Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein, durch Alaun und Bleizucker wird er nicht gefällt.

Knorpelleim oder Chondrin wird aus den verschiedenen Knorpeltheilen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Technisch steht er dem Knochenleim gleich. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, dass seine wässrige Lösung durch Alaun und Bleizucker, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt wird.

Nicht organisirte Fermente.

Bei der Gährung hatten wir als Fermente eine Anzahl meist organisirter Körper (Pilzformen) kennen gelernt, welche namentlich auf die Zuckerarten, bezw. Kohlenhydrate Gährung erregend ein-

wirken. Ausser den dort besprochenen organisirten Fermenten erübrigt es noch, einige nicht organisirte Körper mit fermentativen Eigenschaften kennen zu lernen, und zwar verstehen wir unter fermentativer Wirkung nicht nur die Verwandlung von Stärke in Zucker, sondern auch die der Eiweisskörper in Peptone.

Diastase ist in keimender Gerste enthalten. Zur Darstellung wird gekeimte Gerste geschrotet und mit dem doppelten Gewicht Wasser von 20° C. extrahirt. Die filtrirte Colatur versetzt man mit dem doppelten Volumen Alkohol und reinigt den erhaltenen, aus Diastase bestehenden Niederschlag durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Das Trocknen geschieht bei 40° C. — Die Diastase ist ein weissliches, amorphes Pulver, das in Wasser löslich, in Spiritus unlöslich ist. — Sie besitzt die Eigenschaft, Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln. Bekannt ist ihre medicinische Anwendung namentlich als Zusatz zu Malzextract (Malz extract mit Diastase).

Ptyalin ist ein im Speichel enthaltenes Ferment, welches gleichfalls die Eigenschaft hat, Stärke in Zucker umzuwandeln; es ist daher für die Verdauung von Bedeutung.

Pepsin ist ein im Magensaft der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmässig nach verschiedenen Verfahren, als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medicinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, dass es Eiweissstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier Säure, am besten Salzsäure, in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100%iges bezeichnet man ein Pepsin, welcher unter Beihülfe von Salzsäure im Stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiss aufzulösen.

Prüfung. Ein feines, fast weisses und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiss durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweisses werden mit 100 ccm Wasser von 50° und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° stehen gelassen, so muss das Eiweiss bis auf wenige weissgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiss lösen soll, so ist ein sog. 100%iges Pepsin verlangt.

Pancreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pancreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und in flüssiger Form im Handel vor. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweisskörper zu lösen (peptonisiren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette emulgiren. Das im Pancreatin enthaltene Ferment führt in reinem Zustande den Namen Trypsin.

Papaïn ist im Saft von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische, colirte Saft im Vacuum eingeeengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bei niedriger Temperatur ge-

trocknet. Es ist ein amorphes weisses Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiss in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisiren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wässerige Lösung des Papaïns ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das **Amygdalin** in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myrosaurische Kalium in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat.

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein spezieller Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittlung der einfacheren Bestandtheile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandtheile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht jedoch die Ermittlung der Bestandtheile einer Substanz zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maass oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtung nur die qualitative Analyse gezogen werden. —

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen (den Reagentien) zusammenbringt und aus den dabei auftretenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reactionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schliesst. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, dass Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntniss der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine blosse theoretische Kenntniss der einschlägigen Reactionen, es ist vielmehr absolut erforderlich, dass jeder Analysirende sämtliche Reactionen vorher practisch selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaction, welche für einen Körper angegeben ist, mit absoluter Sicherheit ein; sehr oft ist es nöthig, eine ganze Reihe von Bedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaction ermöglicht ist. Diese genaue Kenntniss der näheren Umstände, unter welchen eine Reaction stattfindet, lässt sich nur durch practische Uebung erreichen; aus diesem Grunde ist dem vorliegenden Abschnitt die Besprechung der allgemeinen Chemie vorangestellt. Am Schlusse jedes einzelnen der vorbesprochenen Elemente sind die für dieses und seine wichtigsten Verbindungen

characteristischen Reactionen angegeben; des Lernenden unumgängliche Pflicht ist es, diese Reactionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtniss festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmässig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rothes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, dass beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiss, dass das Schwefelantimon in starker Salzsäure löslich ist, dass also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten auf Antimonverbindungen die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisiren mit Alkali unschädlich machen. — Kali- oder Natronhydrat fällen aus Zinksalzlösungen weisses Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Ueberschuss des Kali- oder Natronhydrates auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muss sich daher bewusst sein, dass er in diesem Falle das Reagens mit Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure giebt mit Kaliumsalzen einen weissen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Ueberschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leicht löslichen Körpern gehört. Analoge Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reactionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder blos darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen, oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reactionen anstellt; ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weisser, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluss geben. Viel verwickelter gestaltet sich die Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandtheile zu prüfen hat. Es würde ausserordentlich mühevoll sein, in roher empirischer Weise Reactionen auf die möglichen Bestandtheile anzustellen, auch würde dies Verfahren nicht das gewünschte Resultat geben, da in vielen Fällen eine Reaction die andere verdeckt. Unter diesen Umständen lässt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage basirende, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämtliche Bestandtheile eines Körpers mit unzweideutiger Gewiss-

heit zu ermitteln und dabei möglichst keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Erkenntniss kommen, dass diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntniss der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel relativ leicht erreichen lässt. Ein solcher Wegweiser wird ein „Gang für die chemische Analyse“ genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muss, es ergibt sich das schon daraus, dass es verschiedene Gänge giebt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmässig practisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, dass es oft nicht nachtheilig, in vielen Fällen sogar zweckmässig ist, eine planmässige Aenderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein rationeller Gang stets eine sichere Stütze sein.

Die systematische Untersuchung einer Substanz pflegt im Allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen zu werden. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als Vorprüfung bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein integrierender Bestandtheil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Cobalt, die bei der Analyse auf nassem Wege leicht entgehen, werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist das Untersuchungsobject eine trockene Substanz, so kann diese direct zur Anstellung der Vorprüfung benutzt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft; die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) **Flammenfärbungen.**

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsen'scher Gasbrenner oder Spiritusflamme) gebracht, ertheilen dieser eine characteristische Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich, wie die Praxis ergeben hat, am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut aus-

geglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Theile ösenförmig gebogen ist, mit conc. Salzsäure und bringt in die Oese etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa entstehende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandtheile bei einiger Uebung, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nebeneinander erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch ein Cobaltglas oder Indigoprisma, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

Gelb	Rothgelb	Roth	Violett	Grün	Gelbgrün	Blau
Natrium.	Calcium.	Strontium, Lithium.	Kalium.	Kupfer, Borsäure ¹⁾ , Phosphorsäure ¹⁾ .	Baryum.	Blei, Arsen, Antimon.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und zweckmässig in ein conc. Salzsäure enthaltendes Reagirrohr getaucht, aufzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

Einige Metalloxyde ertheilen Glasflüssen eine charakteristische Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Oese eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nacheinander der Oxydations- oder Reductionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reactionen beruhen darauf, dass das Phosphorsalz ($\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen (der Orthophosphorsäure) vereinigt, z. B. $\text{PO}_3\text{Na} + \text{CuO} = \text{PO}_4\text{NaCu}$. Aehnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die beistehend abgebildete Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners.

Die drehbare Hülse e trägt, um das Flackern der Flamme zu vermeiden, den Kamin d' d. Man regulirt den Luftzutritt in der Weise, dass die leuchtende Spitze a b a entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Haupttheile unterscheiden.

¹⁾ Liegen Salze der Borsäure oder Phosphorsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit conc. Schwefelsäure befeuchtet werden.

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydations- flamme	in der Reducions- flamme	in der Oxydations- flamme	in der Reducions- flamme
<i>Farblos.</i>	Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismuth, Antimon, Cad- mium, Zink, Zinn; Kiesel- säure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure giebt Skelett.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Anti- mon, Cadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.

k. = kalt, h. = heiss, st. g. = stark gesättigt.

c) Erhitzen im Glasröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) und erhitzt. Es können sich dabei nachstehende Reactionen ergeben, die zu den angegebenen Schlüssen berechtigen.

1. Es verkohlen: Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe.

2. Es schmelzen: Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3. Es sind flüchtig: Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniak, Quecksilber und Arsen; die flüchtigen Producte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaction zu untersuchen. Auf Quecksilberkügelchen ist mit der Lupe zu prüfen.

d) Verhalten vor dem Löthrohr auf Kohle.

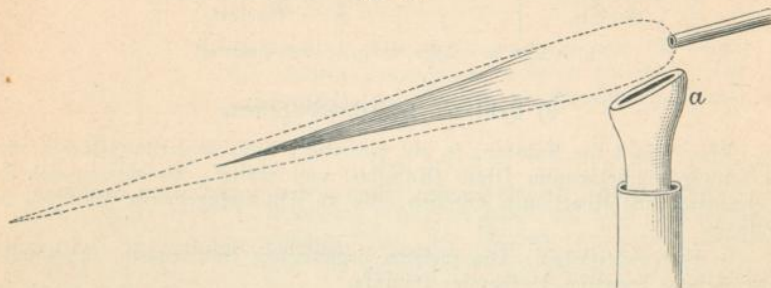
Das Löthrohr besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz fg h, der bei h gewöhnlich eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Löthrohres beruht darauf, dass man mit Hilfe dieses Instrumentes die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es vollkommen in der Hand, die Flamme oxydirend oder reducirend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle zur Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen lässt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reducirend wirken, so bläst man nur schwach, indem man die Spitze des Löthrohres an den äusseren Rand der Flamme bringt (Fig. 33). Hat man dagegen die Absicht, oxydirend zu wirken, so hält man das Löthrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 34) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reducionsflamme wird durch die Kohle unterstützt; ausserdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reducionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Löthrohrblasen erfordert eine gewisse Uebung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich

Fig. 32.



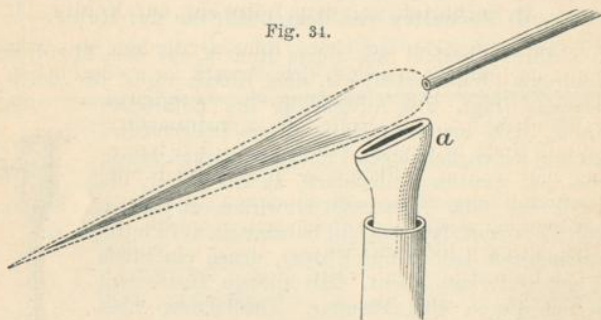
durch die Nase ruhig athmet. Die Ausführung der Löthrohrproben geschieht in der Weise, dass man mittels eines Messers in ein Stück lockere Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser zu einer steifen Paste anzurühren. Man lässt nun mittels des Löthrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reductionsflamme einwirken, bis die Masse in dem Grübchen gleichmässig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie

Fig. 33.



durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwemmt Kohlepartikelchen durch Aufgiessen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxydation flüchtige Oxyde; dieselben lagern sich beim Löthrohrblasen als Beschläge in der Umgebung des Grübchens auf der Kohle ab. Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit

Fig. 31.



derselben giebt meist einen sicheren Aufschluss über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner zu identificiren, behandelt man sie auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles. Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle eine „Hepar“ genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reductionsfeuer:

Hepar	Knoblauchgeruch	Metallkorn mit Beschlag	
Alle Schwefelverbindungen	Die meisten Arsenverbindungen	Metall spröde.	Metall dehnbar.
		Antimon, Beschlag weiss, flüchtig. Wismuth, Beschlag braungeib.	Blei, Beschlag gelb.
Metallkorn ohne Beschlag		Beschlag ohne Metallkorn	Gefärbte Schmelze
Metall dehnbar, glänzend.	Metall grau, unschmelzbar, magnetisch.	Zink weiss, heiss gelb, beim Erkalten wieder weiss. Cadmium braunroth.	Chrom gelb, Mangan grün.
Silber } weiss. Zinn } Kupfer, roth.	Eisen, Nickel, Cobalt.		

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz mit Cobaltnitrat befeuchtet auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaction namentlich über einige Elemente, z. B. Thonerde, Magnesia, Aufschluss, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen liessen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Cobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs Schärfste erkannt.

Es geben beim starken Glühen mit Cobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle:	Blaues Glas	Blaue, unschmelzbare Masse	Grüne Masse	Fleischrothe Masse
	Phosphorsaure, kiesel-saure und borsaure Alkalien.	Thonerde, Kieselerde, Silicate, Phosphorsaure Erden.	Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxid (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün).	Magnesia.

e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure.

Man bringt die trockene Substanz in ein trockenes Reagirglas, übergiesst sie mit dem 3—4fachen Vol. conc. Schwefelsäure und beobachtet sorgfältig die etwa auftretenden Erscheinungen. Findet in der Kälte keine Reaction statt, so erwärmt man gelinde. Aus den etwa auftretenden Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe.

Sauerstoff aus Superoxyden, aus chromsauren und übermangansauren Salzen. Ein glimmender Holzspahn brennt in diesem Gase mit lebhafter Flamme.

Kohlensäure aus Carbonaten und Oxalaten. Ein glimmender Holzspahn erlöschet; das in Kalkwasser geleitete Gas erzeugt eine Trübung.

Kohlenoxyd aus oxalsauren, ameisensauren, blausauren, ferro- und ferricyanwasserstoffsauren Salzen. Brennt entzündet mit bläulicher Flamme.

II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe.

Salzsäure aus Chloriden; bildet mit Ammoniak dichte Nebel.

Cyanwasserstoff aus Cyanverbindungen riecht nach Bittermandelöl, brennt mit violetter Flamme. (Vorsicht!)

Salpetersäure aus salpetersauren Salzen. Saures Gas. Auf Zusatz von Kupferschnitteln oder Ferrosulfat entwickeln sich braunrothe Dämpfe.

Schweflige Säure aus schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen. Riecht stechend, bleicht feuchtes Lackmuspapier. Ein glimmender Holzspahn erlöschet in dem Gase.

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden. Riecht unangenehm und schwärzt Bleipapier.

III. Gefärbte Gase und Dämpfe.

Braunrothe: Oxyde des Stickstoffes, N_2O_3 oder NO_2 aus salpetersauren Salzen. Ferner Brom aus Bromverbindungen; in letzterem Falle wird Stärkelösung gelb gefärbt.

Gelbgrüne: Aus unterchlorigsauren Salzen wird Chlor frei, welches Indigo entfärbt. Aus chlorsauren Salzen entsteht Cl_2O_4 , welches namentlich auf Zusatz von etwas Zucker heftig explodirt.

Violette: Jod aus fast allen Jodverbindungen. Die Dämpfe bläuen mit Stärkekleister befeuchtetes Papier.

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notirt. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie werthvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme, die blaue Cobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Cobaltnitrat oder die grüne Manganschmelze so charakteristische Reactionen, dass man kaum zu Irrthümern gelangen wird. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, dass man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu suchen hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreactionen eine purpurrothe Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluss der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wässerige Lösung direct dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist sie jedoch in Wasser unlöslich, — man ersieht dies daraus, dass man einen kleinen Theil mit Wasser auskocht und einige Tropfen des Filtrates auf dem Platinblech verdampft, wobei in diesem Falle kein Rückstand hinterbleibt — so unternimmt man mit einer kleinen Probe Auflösungsversuche, d. h. man versucht dieselbe mit Salzsäure, Salpetersäure, schliess-

lich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Dabei ist es Regel, dass alle Substanzen — Metalle ausgenommen — vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesammte Material in Arbeit, sondern stets nur einen Theil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen Körper vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objecten meist nicht mehr ermitteln lässt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu thun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nacheinander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Chlorkalium, Calciumcarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Chlorkalium, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Kalkverbindung zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so dass schliesslich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unrationell, in diesem Falle die Substanz direct mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich, zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Ausserdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper zugleich in Lösung sind, wodurch zeitraubende und unsichere Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden.

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Ueberschuss derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dann eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nöthige Menge der Säure wieder hinzu. Ueberhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nöthig ist. Einmal sind derartige Ueberschüsse von schädlichem Einfluss auf die Reactionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach sehr voluminöse und deshalb verdünnte Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt nothwendig ist ferner, dass man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaction vollkommen zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefel-

wasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so überzeuge man sich, ehe man Schwefelammonium zusetzt, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat davon, dass auch in der That aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang basirt im Allgemeinen darauf, dass Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die anderen nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so dass bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen Glieder gelingt (vergl. S. 73). Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppenreagentien.

Nehmen wir an, dass eine zu untersuchende Substanz alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Elemente enthält, so sagt uns diese Tabelle, in Worten ausgedrückt, folgendes:

1. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man einen Niederschlag, welcher Blei, Silber und Quecksilber(oxydulsalz) enthält (Niederschlag A.).

2. Leitet man in das salzsaure Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so werden als Niederschlag B. gefällt die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, ferner von Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei, Wismuth und Cadmium.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium gehen von diesen in Lösung die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, die übrigen bleiben ungelöst.

3. Versetzt man das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag (Niederschlag B.) mit Ammoniak, Chlorammonium und Schwefelammonium, so werden gefällt als Sulfide: Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink, als Hydroxyde: Aluminium und Chrom (Niederschlag C.).

4. Versetzt man das Filtrat vom Niederschlag C. mit Ammoniumcarbonat, so fallen aus die Carbonate von Calcium, Strontium, Baryum (Niederschlag D.).

5. Versetzt man das Filtrat von D. mit Ammoniumphosphat, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat aus. Im Filtrat können nur noch die Alkalien (K, Na, Li) anwesend sein.

In den so erhaltenen grösseren Gruppen werden, wie später angegeben, die einzelnen Elemente voneinander getrennt.

Eine Complication in diesem Gange ergibt sich daraus, dass bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure auch noch Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium in den Niederschlag C. übergehen. Vergl. hierüber S. 513.

Schlüssel zu dem benutzten Gange.

Salzsäure fällt aus sauren Lösungen	Schwefelwasserstoff fällt aus schwach salzsauren Lösungen		Schwefelammonium fällt aus den mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Lösungen		Ammoniumcarbonat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium	Ammoniumphosphat fällt bei Anwesenheit von Chlorammonium und Ammoniak	Durch spectielle Reagentien werden nachgewiesen
	als löslich	als unlöslich	als Schwefelverbindungen	als Hydroxyde			
Blei als $PbCl_2$, weiss, krystallinisch, in heissem Wasser löslich.	Arsen As_2S_3 gelb.	Quecksilber Hg_2S } schwarz. HgS }	Nickel NiS Cobalt CoS Eisen FeS Mangan MnS Zink ZnS weiss.	Aluminium $Al(OH)_3$ weiss, gelatinös. Chrom $Cr(OH)_3$ blaugrün.	Baryum $BaCO_3$ weiss. Strontium $SrCO_3$ weiss. Calcium $CaCO_3$ weiss.	Magnesium $PO_4MgNH_4 + 6H_2O$ weiss.	Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.
Quecksilberoxydulsalze, als Hg_2Cl_2 , weiss, durch Ammoniak schwarz.	Antimon Sb_2S_3 } orange. Sb_2S_5 }	Silber Ag_2S schwarz. Kupfer CuS schwarz. Blei PbS schwarz. Wismuth Bi_2S_3 schwarz. Cadmium CdS gelb.					
Silber als $AgCl$, in Ammoniak löslich.	Zinn SnS braun, SnS_2 gelb.						

Ausführung der Analyse.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an; ein dabei entstehender weisser Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurchlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtrirt denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten krystallisirt ab. Der in heissem Wasser unlösliche Theil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurchlorid giebt schwarzes unlösliches Mercurchloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weisse käsige Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „Niederschlag A“ kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium enthalten. Man filtrirt denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „Filtrat Nr. I“ signirt auf und wäscht den Niederschlag mehreremale mit heissem Wasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Gesamtniederschlag A* wird nun mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann fügt man Wasser zu und filtrirt.

Es lösen sich in Schwefelammonium:	Es sind unlöslich in Schwefelammonium:
Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid.	Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid, Wismuthsulfid, Kupfersulfid, Cadmiumsulfid.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Theiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat und filtrirt ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weisslichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder citrongelb (Arsen), orangeroth (Antimon), hellgelb (Zinn).

Man bringt den Niederschlag, der ausser Schwefel unter Umständen alle drei Elemente (As, Sb, Sn) enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit starker Salzsäure und filtrirt.

Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.

Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im *Marsh'schen* Apparat, oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Chlorammonium und Magnesiumsulfat hinzu.

Weisser Niederschlag = arsensaure Ammoniakmagnesia.

Bequemere noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen zu oxydiren.

Auf Zusatz von Chlorammonium und Magnesiumsulfat fällt arsensaure Ammoniakmagnesia aus.

Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.

Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Orangerother Niederschlag = Schwefelantimon.

Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit wenig Quecksilberchlorid, worauf sich ein weisser Niederschlag von Calomel, beim Erwärmen graues metallinisches Quecksilber abscheiden muss.

Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Theiles. Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium.

Man erwärmt den sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit conc. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt.

Die *Lösung* enthält die Nitate von Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt.

<p><i>Niederschlag</i> weiss: Bleisulfat. Lösslich in basisch weinsaurem Ammon. In dieser Lösung erzeugt Kaliumchromat gelben Niederschlag von Bleichromat.</p>	<p><i>Niederschlag</i> weiss: Chlorsilber. Lösslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.</p>	<p><i>Niederschlag</i> weiss: Wismuthhydrat oxyd. Die Lösung desselben in möglichst wenig Salzsäure trübt sich auf Zusatz von viel Wasser.</p>
Die <i>Lösung</i> wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt und filtrirt.		
Die <i>Lösung</i> wird mit Ammoniak versetzt und filtrirt.		
Die <i>Lösung</i> kann noch enthalten:		
Kupfer. Bei Anwesenheit desselben ist die Lösung blau gefärbt. Man säuert mit Essigsäure an und fügt Ferrocyankalium zu.	Cadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwasserstoff gelben Niederschlag von Schwefelcadmium. Bei Anwesenheit von Kupfer muss vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Cyankalium bis zur Entfärbung zugesetzt werden. (Vorsicht)	
Rother Niederschlag = Ferrocyankupfer.		

Rückstand besteht aus Quecksilbersulfid neben geringen Mengen Bleisulfat. Man behandelt ihn mit Königswasser, verjagt den Ueberschuss der Säure, verdünnt mit Wasser und bringt eine blankte Kupfermünze in die Lösung. Dieselbe überzieht sich mit metallischem Quecksilber. — Der in Königswasser unlösliche Theil ist, wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch weinsaurem Ammon löslich.

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, *Filtrat* Nr. I, wird mit einem Ueberschuss von Chlorammonium (um Magnesia in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, sowie mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom. Enthält jedoch das Untersuchungsobject Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage ausser den Sulfiden von Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Zink und dem Hydroxyd des Chroms die Phosphate und Oxalate von Aluminium, Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, dass man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Complication vorliegt, d. h. ob in dem Object Phosphate und Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtrirt also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird als *Filtrat* Nr. II signirt aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an:

1. Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Theil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrirten warmen, aber nicht zu heissen Lösung das fünffache Volumen Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

2. Auf Oxalsäure. Man kocht einen Theil des Niederschlages mit einer conc. Natriumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Weisser Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag, der sich an der Luft nicht oxydirt haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Salzsäure (1,12 spec. Gewicht) und 5—6 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelcobalt und Schwefelnickel.

Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man conc. Essigsäure und eine conc. Kaliumnitritlösung hinzu und lässt mindestens 12 Stunden lang stehen.

Niederschlag gelb pulverig, besteht aus salpetrigsaurem Cobaltoxydkalium; färbt die Phosphorsalzperle tiefblau.

Die Lösung enthält etwa vorhandenes Nickel und giebt in diesem Falle beim Versetzen mit Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag.

Die salzsaure Lösung enthält:

Ferrochlorid FeCl_2 ,
Manganchlorid MnCl_2 ,
Aluminiumchlorid AlCl_3 ,
Chromchlorid CrCl_3 ,
Zinkchlorid ZnCl_2 ,
und die Oxalate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
resp. die Phosphate
von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnesium.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die bei der vorhergehenden Oxydation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas chloresurem Kali oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtrirt man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel conc. Natriumacetatlösung hinzu, dass bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtrirt man ab.

Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Ueberschuss hinzu, kocht und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser.

Die Lösung kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein:

Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Theil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Theil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren wässrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an.

Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Chlorammoniumlösung und erhitzt längere Zeit zum Kochen. Flockiger weisser Niederschlag = Thonerde.

Niederschlag weiss. Zinksulfid, in conc. Salzsäure löslich. Giebt auf Kohle geglüht weissen, heiss gelben Beschlag, der durch Glühen mit Cobaltnitrat grün wird.

Lösung enthält Manganacetat. Durch Schwefelammonium wird fleischfarbenedes Mangansulfid gefällt. Dasselbe giebt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalate in Carbonate übergeführt werden. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direct mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und der Magnesia. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direct, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2–3mal mit conc. Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in conc. Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde; hierauf verdünnt man mit Wasser und filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus phosphorsaurem Zinn und Zinndioxyd, welches durch den Ueberschuss der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.

Die *Lösung* kann enthalten die Nitate von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, ferner Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtrirt.

Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle. S. 514.

Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und die Magnesia. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlage vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht. S. 516.

Das *Filtrat* Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlage, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat und hierauf

filtrirt¹⁾. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag, welcher die Carbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltrirt, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als *Filtrat* Nr. III aufbewahrt.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Carbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digerirt und die Flüssigkeit hierauf filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe giebt die charakteristische Baryumflamme. In der wässerigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weissen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die *Lösung* enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen, und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig conc. Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtrirt.

Rückstand weiss, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurroth. Die wässerige Lösung giebt mit Gipswasser nach einiger Zeit weissen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wässerige Lösung giebt mit Ammonoxalat weisses, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte *Filtrat* Nr. III, welches noch Magnesium und die Alkalien (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten kann, wird in der Kälte mit Ammoniumphosphat versetzt:

¹⁾ Arsen, Antimon oder Zinn, welche der Fällung entgangen waren, würden sich hier dem Schwefel beigemengt finden.

Niederschlag weiss, besteht aus Ammoniummagnesiumphosphat; löslich in Salzsäure. Zeigt unter dem Mikroskop die sog. „Sargdeckelform“.

Die *Lösung* enthält nunmehr noch die Salze der Alkalien. Sie wird, um die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure zu entfernen, mit Bleiacetat versetzt und filtrirt. Aus dem Filtrat entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, filtrirt nach kurzem Erwärmen und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird in einem Schälchen gegläht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind und hierauf mit Alkohol extrahirt.

Rückstand enthält Kalium und Natrium. Man löst ihn in Wasser und versetzt einen Theil mit Platinchlorid. Gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zeigt Kalium an.

Ein anderer Theil wird mit einer kalt gesättigten filtrirten Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium versetzt.

Weisser Niederschlag = saures pyrantimonsaures Natrium.

Bestätigung durch die Flammenproben!

Die *Lösung* kann Lithium enthalten. Sie wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand färbt die Flamme carmoisinroth. Die conc. wässrige Lösung wird mit gleichem Vol. Ammoniak und einer conc. Natriumphosphatlösung erhitzt.

Weisser Niederschlag = Lithiumphosphat.

Auf Ammoniak lässt sich in diesem Stadium der Analyse nicht mehr prüfen, da im Verlaufe derselben bei den einzelnen Operationen wiederholt Ammoniak und dessen Verbindungen zugesetzt wurden. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt also direct mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Theil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcupapier, bläut rothes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im Vorhergehenden behandelten Basen mit nahezu unzweideutiger Gewissheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Uebung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel grössere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Characters neben einander aufzufinden und man im Auge behält, möglichst keine der vorhandenen Säuren auszulassen. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntniss der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reactionen überhaupt. Bestimmte Anweisungen, die mit positiver

Gewissheit zum Ziele führen müssen, lassen sich dafür überhaupt nicht geben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden können. Doch wird das Resultat immer von der Combinationsgabe des Einzelnen abhängig sein.

Einige Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, die Säuren des Stickstoffs, Borsäure, Kohlensäure etc., werden schon durch die Vorproben, andere, wie diejenigen des Arsens, Antimons, ferner Phosphorsäure, Oxalsäure werden im Verlaufe der Analyse auf nassem Wege aufgefunden. Ausserdem schliesst das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benutzt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiacetat auf das gelöste Untersuchungsobject einwirken lässt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten, am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisiren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisirt, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmässig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium ausfällt, das Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtriren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisiren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es auch zweckmässig, die ursprüngliche Substanz mit einer concentrirten Natriumcarbonatlösung zu kochen und das neutralisirte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reactionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1. Ein Theil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanz wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2. Einem anderen, mit Ammoniak und Chlorammonium versetzten Theile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weisser, krystallinischer Niederschlag lässt auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Weinsäure schliessen.

3. Ein dritter Theil der Lösung wird mit Salpetersäure an-

gesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger, weisser Niederschlag deutet auf Salzsäure.

4. Man mischt in einem Reagensrohr einige Cubikcentimeter reiner conc. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrirten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender rothbrauner Ring lässt Salpetersäure vermuthen.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann mit Wahrscheinlichkeit festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reactionen, namentlich die in der letzten Colonne angeführten Identitätsreactionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Chlorwasserstoffsäure HCl.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., in heissem Wasser löslich.	Die trocknen Salze geben mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erhitzt rothe Dämpfe von Chromacichlorid, in Ammoniak mit gelber Farbe löslich.
Bromwasserstoffsäure HBr.	—	—	Gelblich-weisser N., in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich.	Weisser N., löslich in heissem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, conc. Schwefelsäure, salpetrige Säure Brom frei, das sich in Chloroform mit rothbrauner Farbe löst.
Jodwasserstoffsäure HJ.	—	—	Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Gelber N., löslich in viel heissem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, conc. Schwefelsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid Jod frei, das sich in Chloroform mit violetter Farbe löst.
Cyanwasserstoffsäure HCN (Blausäure).	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak und in Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; unlöslich in Cyankalium.	Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kalilauge erwärmte Lösungen geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Rhodanwasserstoffsäure CNSH.	—	Blutrothe Färbung, die durch Mercurichlorid verschwindet.	Weisser N., löslich in Ammoniak.	Weisser N.	—
Salpetersäure NO ₃ H.	—	—	—	—	Lösung von Ferrosulfat in conc. Schwefelsäure wird rothbraun gefärbt. Brucin wird roth gefärbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in conc. Schwefelsäure kornblumenblaue Färbung.
Salpetrige Säure NO ₂ H.	—	—	Gelblicher N., in heissem Wasser löslich.	Gelbe Färbung.	Macht aus Jodkalium Jod frei, bläut Jodkaliumstärkepapier.
Unterchlorige Säure ClOH.	—	—	Weisser N., löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Weisser N., beim Kochen braun. (PbO ₂)	Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.
Chlorsäure ClO ₃ H.	—	—	—	—	Die Salze verpuffen vor dem Löthrohr auf Kohle, auch beim Uebergiessen mit conc. H ₂ SO ₄ .
Schweflige Säure SO ₃ H ₂ .	Weisser N., löslich in Salzsäure.	Rothbraune Färbung.	Weisser N., beim Kochen grau.	Weisser N.	Entfärbt Kaliumpermanganat; reducirt Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen.
Schwefelsäure SO ₄ H ₂ .	Weisser N., löslich in conc. Salzsäure.	—	—	Weisser N., löslich in basisch weinsaurem Ammon.	Giebt mit Baryumsalzlösung weisses unlösliches Baryumsulfat.
Chromsäure CrO ₄ H ₂ .	—	—	Rother N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gelber N., in Salpetersäure unlöslich, in Kalilauge löslich.	Die Lösungen werden durch schweflige Säure grün gefärbt.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Phosphorsäure PO_4H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblich weisser N., löslich in Salzsäure.	Gelber N. (nur in neutraler Lösung) löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Kalilauge.	Mit viel Salpetersäure angesäuerte Lösungen geben beim Erwärmen mit Ammonmolybdat gelben N. in NH_3 löslich.
Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$.	Weisser N., in pyrophosphorsäuren Salzen löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsäuren Salzen löslich.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in pyrophosphorsäuren Salzen löslich.	Coagulirt Eiweiss in der Kälte nicht!
Metaphosphorsäure PO_3H .	Weisser N., gallertartig.	Weisser N.	Weisser N., gallertartig, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., gallertartig.	Coagulirt Eiweiss in der Kälte. Salze thun dies nach Zusatz von Essigsäure.
Borsäure BO_3H_3 .	Weisser N., in Wasser löslich.	Gelblicher N., nur in neutraler Lösung.	Weisser N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Ueberschuss von Bleiacetat löslich.	Färbt die Flamme grün; in Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure. Bräunt Curcumapapier.
Arsenige Säure AsO_3H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren Lösungen gelbes As_2S_3 gefällt. Nach dem Marsh'schen Verfahren braun glänzende Flecke oder Spiegel.
Arsensäure AsO_4H_3 .	Weisser N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Rothbrauner N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.	Im Marsh'schen Apparat Flecke oder Spiegel wie vorher. Mit Ammonmolybdat gelber N.
Ferrocyanwasserstoffsäure FeCy_6H_4 .	—	Blauer N., durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt	Weisser N., unlöslich in Ammoniak.	Weisser N., löslich in Salpetersäure.	Giebt mit Kupfersulfat dunkelrothen N., der in Essigsäure unlöslich ist.
Ferricyanwasserstoffsäure FeCy_6H_3 .	—	Braune Färbung.	Rothbrauner N.	—	Giebt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt wird.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreactionen
Oxalsäure $C_2O_4H_2$.	Weisser N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure.	Gelber N.	Weisser N., in viel Salpetersäure löslich.	Weisser N., in Natronlauge und in Salpetersäure löslich.	Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei.
Ameisensäure CO_2H_2 .	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	Weisser N., beim Erwärmen schnell schwarz.	Weisser krystallin. N., in viel heissem Wasser lösl.	Reducirt Silber- und Quecksilbersalze besonders beim Erwärmen.
Essigsäure $C_2O_2H_4$.	—	Rothbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	—	—	Beim Kochen mit Alkohol und conc. Schwefelsäure wird Essigäther gebildet.
Weinsäure $C_4H_6O_6$.	Weisser N., in Natronlauge löslich.	Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge und durch Schwefelammonium.	—	Weisser N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich.	Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenzlichem Geruch.
Benzoësäure $C_7H_6O_2$.	—	Hellbrauner N.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Aus conc. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Krystalle von Benzoësäure aus.
Salicylsäure $C_7H_6O_3$.	—	Rothviolette Färbung.	Weisser N., krystallinisch, beim Erhitzen klar löslich.	Weisser N., beim Erhitzen löslich.	Auf Zusatz von Bromwasser entsteht weisser unlöslicher Niederschlag.

Die Maassanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft giebt, aus welchen Bestandtheilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die Componenten einer Substanz vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maassanalyse benutzt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergibt sich, dass, um auf maassanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Uebung im Arbeiten, zwei Erfordernisse nöthig sind, nämlich: genaue Maassapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im Uebrigen gründen sich die maassanalytischen Arbeiten durchaus auf die uns bekannt gewordenen chemischen Vorgänge, so dass, deren Kenntniss vorausgesetzt, das Verständniss für die Maassanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann.

Apparate zur Maassanalyse.

Die für die Maassanalyse gebräuchlichsten Messapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Cylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Aussenseite eine geätzte Theilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfliessen zu lassen (Ausflussbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den unteren

stark verengerten Theil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 35) geschlossen, welcher bequemes Austreten der Flüssigkeit erlaubt. Diese sonst recht practischen Apparate haben den Nachtheil, dass man sie für Flüssigkeiten, welche von organischen Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht gut benutzen kann. Der eben erwähnte Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man das untere Ende der getheilten Röhre in einen am besten seitlich angebrachten Glashahn endigen lässt. Diese sog. Glashahnbüretten (Fig. 36) sind zwar etwas

Fig. 35.

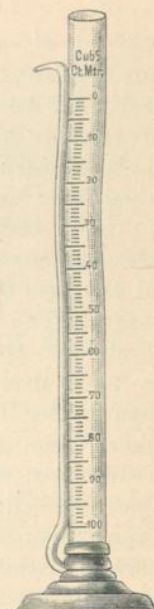
Fig. 36.

Fig. 37.

Fig. 38.



Ausflussbüretten.



Ausgussbüretten.

theurer, haben aber den Vorzug, dass sie für alle Probeflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflussbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sog. Ausgussbüretten (Fig. 37 und 38). Dieselben sind nur aus Glas gefertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organische Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein Ersatz der Glashahnbüretten). Eine der gebräuchlichsten ist die in vorstehender Fig. 37 abgebildete. Bei ihrem Gebrauche fasst man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, dass die weitere Oeffnung durch den Daumen verschlossen wird, und lässt die Flüssigkeit durch

sanftes Neigen aus der Ausflussöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfliessen lassen.

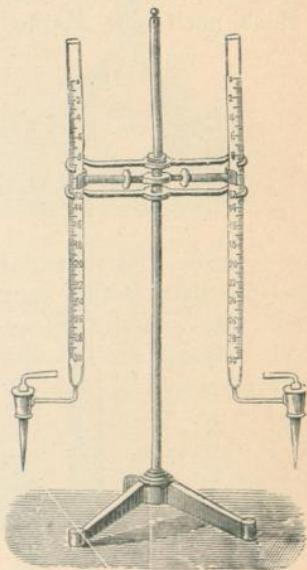
Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Einteilung in ganze und in $\frac{1}{10}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältniss der Dimensionen zu einander. Zu empfehlen sind diejenigen 50 ccm haltenden Büretten, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen z. B. eiserner Stative (Fig. 39) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtungen man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, dass die Bürette fest und möglichst lothrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Messapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, dass dieselben richtig sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäss Cubikcentimeter für Cubikcentimeter aus der mit zweifach destillirtem Wasser von 15° C. gefüllten Bürette ablaufen lässt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage controlirt. Dazu muss man eine empfindliche (chemische) Wage besitzen, ausserdem aber muss die angegebene Temperatur (15° C.) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, dass man seine Messgefässe unter einander vergleicht. Zu diesem Zwecke lässt man Cubikcentimeter für Cubikcentimeter einer Flüssigkeit (Wasser) von einer Bürette in die andere abfliessen und beobachtet, ob die Theilungen richtig sind. Ebenso lässt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Messkolben prüft man in der Regel mit Hülfe der Pipetten. Man lässt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfliessen; die Flüssigkeit muss dann genau über der Marke stehen.

Pipetten nennt man schlanke, cylindrische Messapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die in den Figuren 40—41 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet Vollpipetten und Theilpipetten.

Fig. 39.



Die Vollpipetten (Fig. 40 und 41) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 u. s. w. ccm. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muss man die bis zu dieser aufgefüllten Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen, der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefässwandung nicht abfließt, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluss gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem angegebenen Flüssigkeitsquantum. Uebrigens hat man sich durch den Versuch davon zu überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geaicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche ausser der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 41).

Fig. 40.



Fig. 41.



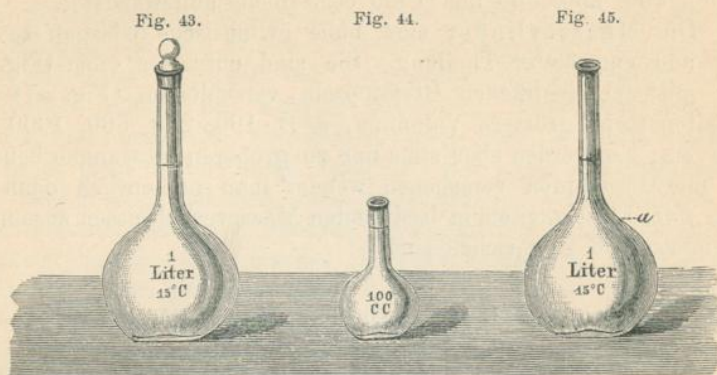
Fig. 42.



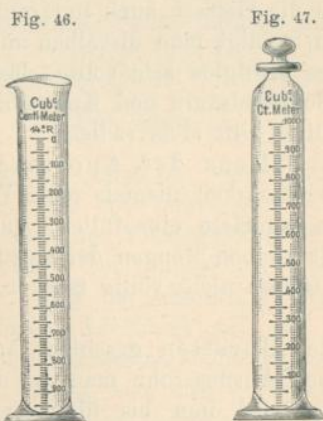
Diese werden in der Weise entleert, dass man nur das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen lässt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

Theilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 42). Sie besitzen wie die Büretten eine eingezogene Graduirung in ganzen Cubikcentimetern und Theilen derselben. Mit Hilfe dieser Theilpipetten kann man jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches diese überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benutzt dieselben zur Abmessung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure, oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisiren ist, oder aber ein ungefähr nöthiges Volumen einer Indicatorflüssigkeit abzumessen.

Maasskolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muss, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muss sich zweckmässig in der Mitte des Halses befinden,



nicht etwa in dem weiteren Theile des Halsendes (Fig. 45 a), weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüssen würde; auch soll der Hals weder zu eng noch zu weit sein. Die Maasskolben sind entweder offene (Fig. 44 und 45) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 43), letztere sind im Allgemeinen vorzuziehen, da man in ihnen bequem



Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benutzt die Maasskolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maass aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, dass die zu benutzende Waage nicht empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem

100 ccm Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. — In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die Maasskolben werden meist in Grössen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Maasscylinder sind hohe cylindrische Glasgefässe mit Fuss und eingätzter Theilung. Sie sind entweder offen (Fig. 46) oder mit eingeschliffenen Glasstöpseln verschlossen (Fig. 47) und enthalten meist grössere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000 und mehr cm; sie werden aber stets nur zu gröberer Messungen benutzt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maassverhältnissen zusammen zu giessen und zu mischen sind.

Ueber den Gebrauch der Maassapparate.

Alle Maassapparate sind stets nur in wohlgereinigtem Zustande zu benutzen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destillirtem Wasser. Ein reines Maassgefäss netzt nicht, d. h. die Flüssigkeit läuft aus demselben glatt ab, ohne dass an den verschiedenen Theilen des Gefässes Tropfen stehen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung giebt, tritt ein, wenn die Gefässe auch nur ganz wenig fettig sind. Um ihn zu beseitigen, reinigt man dieselben mit einer dünnen Sodaauslösung und falls dies erfolglos sein sollte, lässt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und Kaliumdichromatösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets radical.

In Betreff des Füllens der Apparate ist es allgemeiner Grundsatz, eine Probeflüssigkeit niemals ohne Weiteres, selbst nicht in ganz trockene Maassgefässe einzufüllen, sondern dieselben vorher stets zweimal mit kleinen Mengen der einzufüllenden Flüssigkeit auszuspülen. Ist das Gefäss nicht völlig trocken, so spült man dreimal aus.

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hilfe eines Trichters, dessen Ausflussrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt gefüllt. Luftblasen, welche entweder an den Wandungen der Bürette oder aber an der Oberfläche der Flüssigkeit sitzen können, entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf lässt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Theile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten lehrt der Augenschein sehr leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich da-

von, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschliesst ihre obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und lässt den Ueberschuss der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, dass man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien, oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, dass man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert, oder zwischen Pipette und dem Saugrohr eine Woulf'sche Flasche (leere Spritzflasche) einschaltet. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten hinausblasen muss oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluss. Niemals aber ist ein Maassgefäss so geacht, dass man die letzten, den Glaswandungen adhären den Antheile der Probestoffigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müsste.

Zum Füllen der Maasskolben giesst man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest mit Hülfe einer Pipette hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Maasscylinder.

Das Ablesen.

In engen Gefässen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine concave, bei Quecksilber dagegen eine convexe. Es rührt dies daher, dass bei wässerigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wassertheilchen die Cohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäss am kräftigsten an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten geltend machen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine concav gekrümmte Oberfläche. Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine convex gekrümmte Oberfläche, weil in der Mitte der Flüssigkeitssäule die Cohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Maassgefässen etwas

störend und erfordert daher, um bei maassanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmässige Schulung im Ablesen.

In Fig. 48 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte concave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, dass wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benutzen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen Meniscus) und den tiefsten Punkt des concaven Bogens *b* (den unteren Meniscus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniscus *b* zum Ablesen zu benutzen, und nur bei starkgefärbten, und deshalb wenig durchsichtigen Flüssigkeiten, z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a. den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der Einzelne zu dieser Frage verhalten sollte,

Fig. 48.

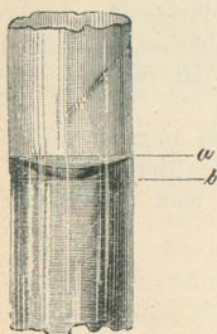
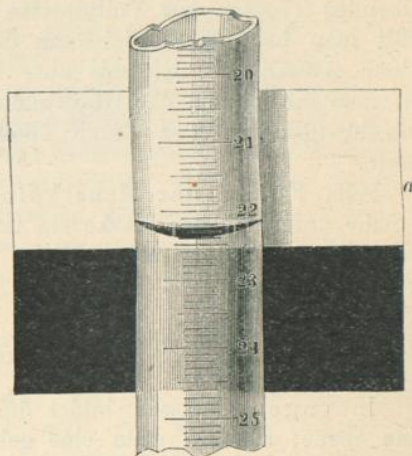


Fig. 49.



absolut nothwendig ist es, dass in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorgenommen werden, dass man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniscus zum Ablesen benutzt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber einnimmt. Alle Ablesungen, bei denen sich das Auge nicht in gleicher Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind falsch. Man muss sich daher bei allen Ablesungen die Bürette so einstellen, dass das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmässig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung: Man klebt auf einen Streifen weisses Papier einen etwa halb so grossen Streifen schwarzes Glanzpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarz

nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sog. Schwimmer. Dies sind cylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets senkrechtes Einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine

mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benutzt man beim Ablesen als Marke, ohne die über demselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Uebelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepasst, so können sie zu groben Irrthümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an die Gefässwandung an und zeigen dann nicht mehr richtig, bisweilen auch sinken sie, namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit, nicht gleichmässig mit dieser nieder, und man muss daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit definitiv notirt. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer allmählig wieder verlassen.

Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maasscylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, dass ihr unterer Meniscus bei der Marke einsteht (Fig. 51). In Betreff der Maasskolben ist noch zu erwähnen, dass diese in der Regel auf Eingiessen geacht sind, d. h. dass das Gefäss bis zur Marke wohl das angegebene Volumen fasst, dass man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefässen zurückbleiben. Ganz feine Maasskolben besitzen Marken, von denen die untere auf Eingiessen, die obere auf Ausgiessen geacht ist.



Fig. 50.



Fig. 51.

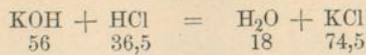
Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maassanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benutzen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wie viel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche empirisch dargestellte Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen recht langweilige Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sog. Normallösungen erspart. Unter letzterem Namen versteht man solche Flüssigkeiten, deren Gehalt an gelösten Substanzen zu dem Atomgewicht bezw. dem Molekulargewicht derselben in einem einfachen Verhältniss steht. — Das Atomgewicht des Jods beispielsweise ist 127; eine Normaljodlösung ist eine solche, welche im Liter 127 g Jod enthält. Eine Zehntelnormaljodlösung enthält im Liter nur den zehnten Theil dieser Jodmenge, also 12,7 g. — Das Molekulargewicht der Salzsäure (HCl) ist 36,5. Wir werden also als Normalsalzsäure eine solche bezeichnen müssen, welche in einem Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure enthält. — Kaliumhydrat (KOH) hat das Molekulargewicht 56, mithin enthält eine Normalkaliumhydratlösung im Liter 56 g festes Kaliumhydrat. Ebenso wie bei der Salzsäure ist die im Liter der Normallösungen enthaltene Menge bei allen anderen einbasischen Säuren gleich dem Molekulargewicht, also bei der Salpetersäure (NO_3H) = 63, bei der Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) = 60. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den mehrbasischen Säuren; die Normallösungen derselben enthalten im Liter nicht das Molekulargewicht, sondern das auf die einbasischen Säuren bezogene Aequivalentgewicht der ersteren.

Da bisher die Ausdrücke „Aequivalent“ und „Aequivalentgewicht“ sorgfältig vermieden worden sind, weil der Anfänger Atomgewicht, Molekulargewicht und Aequivalentgewicht erfahrungsmässig nicht recht auseinanderhalten kann, so ist es nöthig, diesen Begriff hier zu definiren. —

Versetzen wir eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure, so können wir mit einiger Sorgfalt zu einem Punkte gelangen, wo alles Kaliumhydroxyd durch die Salzsäure in Kaliumchlorid verwandelt ist. Der Process erfolgt nach der Gleichung $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$. Die Lösung von Kaliumhydroxyd, welche ursprünglich den rothen Lackmusfarbstoff bläute, thut dies nach dem Sättigen mit Salzsäure nicht mehr und falls wir vorsichtig operiren und jeden Ueberschuss an Säure vermeiden, kann es uns gelingen, eine Lösung zu erhalten, welche gegen Lackmusfarbstoff überhaupt indifferent (d. h. neutral) ist. Die Gewichtsmengen, in denen wir Kaliumhydrat und Salzsäure zur Erzielung einer neutralen Flüssigkeit zusammen-

bringen müssen, lassen sich mit Einfachheit aus der oben angeführten Gleichung ersehen; wir brauchen dazu 56 Th. reines festes Kaliumhydroxyd und 36,5 Th. gasförmige Salzsäure



(oder 146 Th. — das ist $4 \times 36,5$ Th. — der 25%igen officinellen Salzsäure). — Wir wissen nun aus Erfahrung, dass wir eine Base mit einer beliebigen Säure neutralisiren können, nur sind von den verschiedenen Säuren verschiedene Gewichtsmengen für diesen Zweck erforderlich. Fassen wir zunächst die Schwefelsäure ins Auge. Dieselbe ist eine zweibasische Säure und setzt sich mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



Wir brauchen also zur Neutralisirung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure oder nach Gewichtstheilen berechnet 112 Th. Kaliumhydroxyd und 98 Th. Schwefelsäure. — Für ein Molekül Kaliumhydroxyd (= 56 Gewichtstheilen) würde nur die Hälfte der Schwefelsäure, also 49 Th. Schwefelsäure, erforderlich sein. Wir würden also die Sättigung von 56 Gewichtstheilen Kaliumhydroxyd erreichen können entweder durch 36,5 Gew.-Th. gasförmiger Salzsäure oder aber durch 49 Gew.-Th. Schwefelsäure. Mit hin sind 36,5 Th. gasförmiger Salzsäure äquivalent (das ist gleichwerthig) mit 49 Th. Schwefelsäure, d. i. die Hälfte des Molekulargewichtes der Schwefelsäure.

Unter dem Aequivalent im weiteren Sinne verstehen wir überhaupt diejenige Menge eines Körpers, welche im Stande ist, eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers zu ersetzen; unter dem Aequivalent oder Aequivalentgewicht im Sinne der Maassanalyse aber ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche im Stande ist, ein H-Atom (bezw. ein anderes einwerthiges Atom) zu ersetzen.

Alle Normalflüssigkeiten enthalten also im Liter ein Aequivalent der betreffenden Substanzen und da die Aequivalentgewichte zu den Atom- bzw. Molekulargewichten aller chemischen Substanzen in einem einfachen Verhältnisse stehen, so erfahren die maassanalytischen Berechnungen bei Benutzung dieses Verfahrens eine ungemene Vereinfachung.

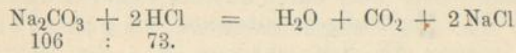
Die maassanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung grösseren oder geringeren Veränderungen ausgesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher nothwendig, von Zeit zu Zeit die Maassflüssigkeiten zu controliren.

Im Nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche angeführten Maassanalysen eingetheilt werden in Sättigungsanalysen, Jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

I. Sättigungsanalysen.

Dieselben gründen sich darauf, dass Säuren von Alkalien und umgekehrt Alkalien von Säuren gesättigt werden. Sie sind acidimetrische Analysen, wenn eine zu untersuchende Säure durch eine alkalische Probeflüssigkeit, alkalimetrische, wenn ein zu untersuchendes Alkali durch eine saure Probeflüssigkeit bestimmt wird; erstere sind die häufiger vorkommenden. Das Arzneibuch lässt alle Sättigungsanalysen durch zwei Probeflüssigkeiten, das Acidum hydrochloricum volumetricum und den Liquor Kalii hydrici volumetricus ausführen.

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normalsalzsäure, soll im Liter 36,5 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff HCl) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 146 g (4 mal 36,5) der officinellen 25%igen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der vorschriftsmässige Gehalt wird daran erkannt, dass 18,8 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumcarbonat neutralisiren.

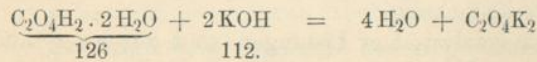


Daraus ergibt sich, dass 1 g Natriumcarbonat sättigen können 0,688 Salzsäure, nämlich

$$\begin{array}{l} 106 : 73 = 1 : x \\ x = 0,688. \end{array}$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,688) in 18,8 ccm enthalten sein soll, so ergibt sich, dass 1 ccm = 0,0365 g HCl enthält.

Liquor Kalii caustici volumetricus, Normalkalilauge. 56 g reines, kohlenstoffreies Aetzkali werden in Wasser gelöst und zu einem Liter aufgefüllt. Der richtige Gehalt ergibt sich daraus, dass zur Sättigung von 1 g Oxalsäure 15,9 ccm dieser Flüssigkeit erforderlich sind. Denn die Sättigung der Oxalsäure durch Aetzkali erfolgt nach der Gleichung



Demnach erhält man diejenige Menge Kalihydrat, welche zur Sättigung von 1 g Oxalsäure erforderlich ist durch nachstehende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 116 : 112 = 1 : x \\ x = 0,888. \end{array}$$

Da diese Menge (0,888 g KOH) aber in 15,9 ccm der Normalkalilauge enthalten sein soll, so ergibt sich, dass 1 ccm = 0,056 g KOH enthält.

Die soeben besprochenen beiden Probeflüssigkeiten sind Normallösungen, denn sie enthalten im Liter je ein Aequivalent von Salzsäure bezw. Kalihydrat. Sind die Lösungen richtig eingestellt, so neutralisirt 1 ccm der Kalilauge 1 ccm der Salzsäure, gerade so wie die ganzen je in 1 Liter enthaltenen Mengen von Salzsäure aus Kalihydrat sich gegenseitig sättigen.

Für die practische Ausführung dieser Analysen ist es nun von Wichtigkeit, zu wissen, wann die Sättigung von Basen durch Säuren oder umgekehrt erreicht ist, denn den meist farblosen Reactionsflüssigkeiten kann man dies nicht ohne Weiteres ansehen. Allerdings haben wir in den Reagenspapieren ein Mittel, ungefähr zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagirt, indessen der Gebrauch derselben zu diesem Zwecke ist unbequem und giebt zu Fehlern Veranlassung, weil selbst die geringen Mengen Flüssigkeit, welche bei der Prüfung mit Reagenspapier verbraucht werden, in Rechnung gezogen werden müssen. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke, den zu titirenden Flüssigkeiten selbst solche Substanzen zuzusetzen, welche durch eine auffallende Veränderung anzeigen, ob eine Sättigung erfolgt ist oder nicht. Derartige Substanzen nennt man Indicatoren. Im vorliegenden Falle sind es durchweg Farbstoffe, welche durch ihr verschiedenes Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung die Beendigung einer Reaction anzeigen. Die für die Bestimmungen des Arzneibuches gebrauchten Indicatoren sind namentlich folgende:

1. Phenolphthaleïn, wie der Name andeutet ein Derivat des Phenols und der Phtalsäure, ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettroth gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indicator kann nicht benutzt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlenaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benutzt eine 1%ige Lösung des Phenolphthaleïns in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren und setzt stets eine gleiche Anzahl von Tropfen den zu bestimmenden Flüssigkeiten zu. Vergl. S. 456.

2. Cochenilletinctur durch Maceration von 3 Th. Coccionella mit 50 Th. Spiritus und 200 Th. Wasser zu erhalten. Der Farbstoff der Cochenilletinctur ist in neutraler und saurer Flüssigkeit gelbroth, in alkalischer dagegen rothviolett. Da der Farbenübergang ein ziemlich scharfer ist, auch durch freie Kohlensäure nicht sehr beeinträchtigt wird, so ist dieser Indicator namentlich zur Bestimmung der kohlen-sauren Alkalien zu benutzen. Unbrauchbar erweist er sich bei Anwesenheit von essig-sauren Salzen, welche gleichfalls schon eine violette Färbung desselben bedingen, und von Eisen und von Thonerdeverbindungen, welche mit dem Farbstoff unlösliche Lacke geben.

3. Lackmus. Einer der wichtigsten Indicatoren ist der Lackmus-

farbstoff in der Form der Lackmustinctur. Derselbe hat die werthvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als auch mit Säuren (roth) charakteristische Färbungen zu geben, ferner auch für Ammoniakverbindungen brauchbar zu sein. Dagegen besitzt er den Uebelstand, dass der Uebergang von Roth in Blau und umgekehrt kein schneller ist, sondern durch ein violettes Stadium hindurchgeht, ferner, dass der Farbstoff auch durch freie Kohlensäure geröthet wird. Aus diesem Grunde muss etwa gebildete Kohlensäure bei seiner Benutzung durch Kochen entfernt werden.

Die Ausführung der maassanalytischen Arbeiten erfolgt in der Weise, dass man die zu bestimmende Flüssigkeit in ein Kölbchen (Erlenmeyer) bringt, eine stets gleiche Menge des für den einzelnen Fall passenden Indicators hinzufügt und nun, indem man in der rechten Hand das Kölbchen hält, mit der linken Hand aber den Hahn der Bürette dirigirt, so viel von der Flüssigkeit zuträufeln lässt, bis die gewünschte Reaction eintritt. Das Kölbchen ist dabei sanft zu bewegen. In vielen Fällen zieht man den Gebrauch eines Becherglases dem der Kolben vor und bewirkt dann die Mischung der Flüssigkeit durch Agitiren mit einem dünnen Glasstabe. Vor Beginn jeder Operation, ebenso nach Beendigung derselben, hat man den Stand der Probeflüssigkeit in der Bürette genau zu notiren; man darf sich in dieser Beziehung nie auf sein Gedächtniss verlassen, da dieses nur zu oft versagt. Niemals ferner darf man sich mit einer Bestimmung begnügen; man darf vielmehr die Aufgabe erst dann als gelöst betrachten, wenn mindestens zwei aufeinander folgende Bestimmungen das gleiche Resultat geben. Bei geringen Abweichungen nimmt man als Resultat das Mittel der gefundenen Zahlen an.

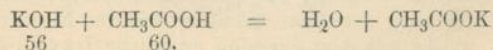
Bei der Berechnung der gefundenen Zahlen ist zu beachten, dass das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titirenden Mengen gewöhnlich abmessen lässt. Es ist daher zur Berechnung des Procentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

a) Acidimetrische Analysen.

Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Probeflüssigkeit: *Normalkalilauge*. 1 ccm = 0,056 g KOH.
Indicator: *Phenolphthaleïn*.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Essigsäure findet nach folgender Gleichung und in den unter die Formeln gesetzten Gewichtsverhältnissen statt.



Daraus ergibt sich, dass je 1 ccm der Normalkalilauge,

welcher 0,056 g KOH enthält, genau 0,06 g Essigsäure sättigen wird.

1. *Acetum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation 10 ccm Normalkalilauge verbrauchen.

$$10 \times 0,06 = 0,6.$$

Die in 10 ccm enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6 g; für 100 ccm ergibt sich die Zahl 6 g, daher ist der Essig, weil sein spec. Gewicht demjenigen des Wassers fast gleich kommt, 6%ig.

2. *Acetum pyrolignosum crudum*. 10 ccm sollen mindestens 10 ccm der Normalkalilauge zur Neutralisation verbrauchen, der rohe Holzessig soll daher mindestens 6% Essigsäure enthalten.

3. *Acetum pyrolignosum rectificatum*. 10 ccm sollen zur Sättigung mindestens 7,5 ccm der Normalkalilauge erfordern. $7,5 \times 0,06 = 0,45$. Der rectifizierte Holzessig soll daher mindestens 4,5% Essigsäure enthalten.

4. *Acetum Scillae*. 10 ccm sollen 8,3—8,5 ccm der Normalkalilauge verbrauchen.

$$8,3 \times 0,06 = 0,498$$

$$8,5 \times 0,06 = 0,51.$$

Es enthalten also 10 ccm *Acetum Scillae* 0,498—0,51 g, oder 100 ccm enthalten 4,98—5,1 g Essigsäure.

5. *Acidum aceticum*. 5 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 9 Th. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normalkalilauge sättigen.

$$8 \times 0,06 = 0,48.$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48 wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96 g, die officinelle Essigsäure ist also 96%ig.

6. *Acidum aceticum dilutum*. 5 ccm sollen zur Sättigung 26 cm Normalkalilauge verbrauchen.

$$26 \times 0,06 = 1,56 \text{ g Essigsäure.}$$

Diese 1,56 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,2 g *Acid. acetic. dil.* enthalten.

$$5,2 : 1,56 = 100 : x \quad x = 30.$$

Daher enthalten 100 g *Acid. acetic. dil.* = 30 g Essigsäure. Mit anderen Worten: die verdünnte Essigsäure ist 30%ig.

Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Sättigung von Ameisensäure durch Kaliumhydrat erfolgt nach der nachstehenden Gleichung mit den angegebenen Gewichtsverhältnissen.



1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, sättigt also genau 0,046 g Ameisensäure.

Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volum. Kalilauge erfordern.

$$\begin{aligned} 28 \times 0,046 \text{ g} &= 1,288 \\ 29 \times 0,046 \text{ g} &= 1,334. \end{aligned}$$

Unter Zugrundelegung des spec. Gewichtes 1,060—1,063 sind diese Mengen aber in rund 5,3 g Acid. formicicum enthalten, mit anderen Worten: die Ameisensäure des Arzneibuches ist rund 25%ig.

Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation der Salzsäure durch Kaliumhydrat geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Es entspricht daher je ein ccm der Normalkalilauge, welcher 0,056 g KOH enthält, stets 0,0365 g gasförmiger Salzsäure (HCl).

Acidum hydrochloricum. 5 ccm sollen zur Sättigung 38,5 ccm Normalkalilauge erfordern.

$$38,5 \times 0,0365 = 1,405.$$

Diese 1,405 g HCl sind in 5 ccm = 5,62 g Acid. hydrochloric. enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 25%ig.

Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydrat und Salpetersäure erfolgt nach nachstehender Gleichung und den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen:



1 ccm der volum. Kalilauge entspricht daher 0,063 wasserfreier Salpetersäure (HNO₃).

Acidum nitricum. 5 ccm Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 ccm Normalkalilauge erfordern.

$$22,9 \times 0,063 = 1,4427.$$

Diese Menge von 1,4427 g HNO₃ ist in 5 ccm = 5,765 g Acid. nitric. enthalten, daher ist das letztere 25%ig.

b) Alkalimetrische Analysen.

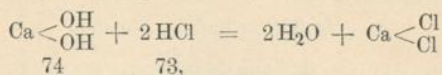
Probeflüssigkeit: *Normalsalzsäure.* 1 ccm = 0,0365 HCl.

Indicator: Cochenilletinctur oder Methylorange.

Man setzt die Cochenilletinctur zu der zu untersuchenden Lösung und fügt die Säure bis zum Uebergang der rothvioletten Farbe in

Gelb zu. Liegen kohlen-saure Salze vor, so ist die durch den Zusatz der Salzsäure entwickelte Kohlensäure durch Erhitzen zu verjagen. Die Titration wird hierauf mit der wieder erkalteten Flüssigkeit zu Ende geführt. Vergl. auch S. 540 den Schlusspassus.

Aqua Calcariae. 100 ccm Kalkwasser, mit 4,0 ccm Normalsalzsäure versetzt, dürfen keine saure Flüssigkeit geben. Da die Reaction zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure wie folgt verläuft,

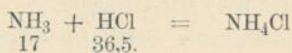


so entspricht 1 ccm der volum. Salzsäure = 0,037 g Calciumhydroxyd. Es entsprechen daher die verbrauchten 4 ccm Salzsäure = 0,148 g Calciumhydroxyd, denn

$$4,0 \times 0,037 = 0,148.$$

100 ccm Kalkwasser sollen daher mindestens 0,148 g Calciumhydroxyd enthalten.

Liquor Ammonii caustici. 5 ccm desselben sollen zur Sättigung 28,2 ccm Normalsalzsäure verbrauchen. Die Reaction zwischen Ammoniak und Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



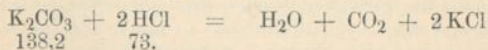
Daraus ergibt sich, dass 1 ccm Normalsalzsäure = 0,017 g gasförmiges Ammoniak (NH₃) sättigen wird.

Den zu verbrauchenden 28,2 ccm entsprechen daher 0,4794 g

$$28,2 \times 0,017 = 0,4794 \text{ g}$$

gasförmiges Ammoniak. Da diese Menge in 5 ccm = 4,8 g des Präparates enthalten sein soll, so findet man den Gehalt der off. Ammoniakflüssigkeit an gasförmigem Ammoniak zu rund 10 %.

Kalium carbonicum. Die Umsetzung zwischen Kaliumcarbonat und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



Daraus ergibt sich, dass 1 ccm der Normalsalzsäure 0,0691 g reines Kaliumcarbonat sättigt.

Das Arzneibuch schreibt vor, dass 1 g des reinen Kaliumcarbonates 13,7 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung verbrauchen solle.

$$13,7 \times 0,0691 = 0,09466.$$

Daher enthält Kalium carbonicum mindestens 94,66 % (rund 95 %) K₂CO₃.

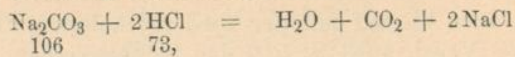
Kalium carbonicum crudum. 1 g desselben soll zur Sättigung 13 ccm der volum. Salzsäure verbrauchen.

$$13 \times 0,0691 = 0,898 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, dass die Pottasche mindestens 89,8 % (rund 90 %) K₂CO₃ enthalten soll.

Natrium carbonicum. 1 g Natriumcarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 ccm Normalsalzsäure erfordern.

Da die Umsetzung zwischen wasserfreiem Natriumcarbonat und Salzsäure nach folgender Gleichung sich vollzieht:



so sättigt 1 ccm Normalsalzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,053 g Na_2CO_3 .

Den zur Sättigung von 1 g Natriumcarbonat zu verbrauchenden 7 ccm Normalsalzsäure entsprechen daher

$$7 \times 0,053 = 0,371 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Da diese Menge in 1 g Natrium carbonicum enthalten ist, so enthält dasselbe 37,1 % (rund 37 %) wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3 .

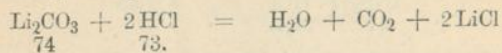
Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 ccm Normalsalzsäure verbrauchen.

$$14 \times 0,053 = 0,742.$$

D. h. Natrium carbonicum siccum soll nicht weniger als 74,2 % wasserfreies Natriumcarbonat Na_2CO_3 enthalten.

Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes dürfen nicht weniger als 13,4 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung erfordern.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Daher sättigt 1 ccm Normalsalzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält, 0,037 g Li_2CO_3 .

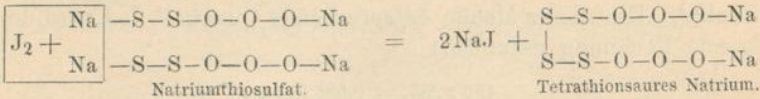
$$13,4 \times 0,037 = 0,4958 \text{ g } \text{Li}_2\text{CO}_3.$$

D. h. Lithiumcarbonat soll rund 99 % Li_2CO_3 enthalten. Würden weniger als 13,4 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden, so wäre dies ein Zeichen, dass das Lithiumcarbonat durch Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verunreinigt ist, denn um 0,0365 g Salzsäure zu sättigen, bedarf man nur 0,037 g Li_2CO_3 , dagegen 0,053 g Na_2CO_3 oder 0,069 g K_2CO_3 .

Die Ausführung dieser letzten fünf Bestimmungen geschieht entweder in der Weise, dass man die gewogene Menge des Alkalicarbonates in Wasser löst und nun unter Zusatz von Cochenilletinctur so lange von der volum. Salzsäure zufließen lässt, bis die violette Färbung in Rothgelb übergeht; in diesem Falle muss nach dem jedesmaligen Säurezusatze die Flüssigkeit erwärmt werden, um die freigemachte Kohlensäure zu verjagen. Oder aber man setzt dem gelösten Alkalicarbonat direct von der volumetrischen Salzsäure einen kleinen Ueberschuss hinzu, erwärmt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten etwas Phenolphthaleinlösung hinzu und setzt nun von der volumetrischen Kalilauge zu, bis dauernde Rothfärbung eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge sind dann natürlich von der in Anwendung gebrachten Säuremenge abzuziehen; dieselben repräsentiren diejenige Säuremenge, welche absichtlich zu viel zugesetzt worden war. Benützt man als Indicator Methylorange (Tropaeolin), so kann man in der Kälte ohne Rücksicht auf die entweichende Kohlensäure titiren, da dieser Indicator durch Kohlensäure nicht beeinflusst wird. Die wässrige Lösung der Methylorange ist gelb und wird durch Säuren roth gefärbt. Durch Alkalien geht die Rothfärbung wieder in Gelb über.

II. Jodometrische Analysen.

Jodlösungen werden von Natriumthiosulfat entfärbt unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium



oder zusammengezogen geschrieben



Da das Natriumthiosulfat mit 5 Mol. Wasser krystallisiert, so ergibt sich als Molekulargewicht für die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ die Zahl 248; das Jod hat das Atomgewicht 127. — Würde man also 496 g krystall. Natriumthiosulfat mit 254 g Jod zusammenbringen, so würden sich Jodnatrium und tetrathionsaures Natrium bilden, die Flüssigkeit würde nunmehr weder Natriumthiosulfat noch freies Jod enthalten, aber die geringste, weiter zugesetzte Menge Jod würde nicht mehr gebunden werden, sondern könnte, da wir im Stärkekleister ein vorzügliches Reagens auf freies Jod besitzen, mit grosser Schärfe erkannt werden.

Wir besitzen aber in dieser Reaction nicht nur eine sehr bequeme Methode, um freies Jod als solches zu bestimmen, vielmehr können wir mit ihrer Hülfe auch alle diejenigen Körper maassanalytisch bestimmen, welche aus Jodmetallen, z. B. Kaliumjodid, bestimmte Mengen von Jod zu entbinden vermögen. Dahin gehören Chlorwasser, Chlorkalk Eisenoxydsalze und Kupfersalze.

Liquor Jodi volumetricus. Zehntelnormaljodlösung. 12,7 g reines trockenes Jod werden in 20 g reinem Jodkalium und etwa 100 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird schliesslich mit Wasser bis zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Bereitung dieser Probeflüssigkeit darf nicht das officinelle Jod benutzt werden, da dieses stets mit geringen Mengen Chlorjod verunreinigt ist. Reines Jod erhält man dadurch, dass man das officinelle Jod mit etwa dem gleichen Gewicht chlorfreiem Jodkalium zusammenreibt und die Mischung einer vorsichtigen Sublimation unterwirft. Vorhandenes Chlor wird hierbei an Kalium gebunden.



Das durch diese Sublimation gereinigte Jod wird über Schwefelsäure getrocknet.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung. 24,8 g reines krystallisiertes Natrium-

thiosulfat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Richtigkeit der Lösung ergibt sich daraus, dass 0,3 g des nach vorstehend angegebener Methode gereinigten Jods in Jodkalium gelöst zur Entfärbung 23,6 ccm derselben verbrauchen.

1 ccm der Natriumthiosulfatlösung enthält 0,0248 g Natriumthiosulfat, es sind also in 23,6 ccm enthalten = 0,58528 g Natriumthiosulfat. Die dieser Menge entsprechende Quantität Jod wird durch folgende Rechnung gefunden:

$$\begin{aligned} 496 : 254 &= 0,58528 : x \\ x &= 0,2999, \end{aligned}$$

also fast genau 0,3 g Jod.

Sind beide Lösungen richtig bereitet, so muss 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung gerade hinreichen, um 1 ccm der Jodlösung zu entfärben.

Liquor Amyli cum Zinco iodato. Jodzinkstärkelösung. Zur Darstellung werden 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 g Wasser unter Ersetzung des verdampften Wassers so lange gekocht, bis die Stärke fast vollkommen gelöst ist. Hierauf setzt man 2 g reines trockenes Zinkjodid hinzu, verdünnt mit Wasser bis zu 1 Liter und filtrirt. — Diese Lösung dient an Stelle einer gewöhnlichen Stärkelösung als Indicator für die mit Jodlösung auszuführenden Analysen. Ihre Anwendung beruht darauf, dass Stärkelösung schon mit den geringsten Mengen Jod eine blaue Färbung giebt (Jodstärke), dass die entstandene Blaufärbung aber verschwindet, wenn das Jod durch Natriumthiosulfat gebunden wird. — Der Zusatz von Chlorzink ist vorgeschrieben, um die Stärkelösung vor Verderben zu schützen, das zugesetzte Zinkjodid hat wohl den Zweck, etwa eingetretene Zersetzung sofort anzuzeigen.

Die praktische Ausführung der im Nachstehenden angeführten Bestimmungen geschieht folgendermaassen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. Jodum oder Tinctura Jodi, so bringt man dieses durch Zusatz von reinem Jodkalium und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Liquor Amyli hinzu und lässt von der volum. Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodmetallen Jod entbindet, so setzt man derselben einen Ueberschuss von reinem jodsäurefreiem Jodkalium zu, verdünnt mit Wasser, fügt Liquor Amyli volumetrici oder auch nur Stärkelösung hinzu und verfährt wie eben angegeben. Hervorzuheben ist, dass diese Bestimmungen ebenso gut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muss die Titrirung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim

Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder ein.)

Jodum. 0,2 g Jod und 1,0 g Jodkalium werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit etwas Stärkelösung versetzt. Zum Verschwinden der entstandenen Blaufärbung sollen mindestens 15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,0127 g Jod.

$$15,6 \times 0,0127 = 0,19812 \text{ g Jod.}$$

Da diese Mengen in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 99,06 an reinem Jod.

Tinctura Jodi. 2,0 ccm Jodtinctur müssen nach Zusatz von 25 ccm Wasser und 0,5 g Jodkalium und etwas Stärkelösung zur Bindung des Jods nicht weniger als 12,1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

$$12,1 \times 0,0127 = 0,15367 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 1,79—1,796 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 8,58—8,56 % an Jod.

Aqua chlorata. Werden 25 g Chlorwasser in eine wässrige Lösung von 1,00 Jodkalium eingegossen und etwas Stärkelösung zugemischt, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. bis zum Verschwinden der Blaufärbung) nicht weniger als 28,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung beruht darauf, dass aus Jodkalium durch Chlor in nachstehenden Verhältnissen Jod in Freiheit gesetzt wird.



Die den verbrauchten 28,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entsprechende Jodmenge beträgt 0,35814 g.

$$28,2 \times 0,0127 = 0,35814.$$

Die dieser Jodmenge entsprechende Quantität Chlor ergibt sich durch folgende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 127 : 35,5 = 0,35814 : x \\ x = 0,1001 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Indessen hat man gar nicht nöthig, diese etwas complicirte Rechnung anzustellen. Da 127 g Jod = 35,5 g Chlor entsprechen, so muss die von 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge von 0,0127 g Jod = 0,00355 g Chlor entsprechen. Dieses Gewicht mit der Zahl 28,2 (der verbrauchten Cubikcentimeter) multiplicirt, ergibt gleichfalls 0,1001 Chlor.

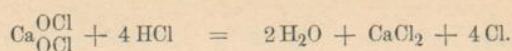
$$28,2 \times 0,00355 = 0,1001 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 25 g Chlorwasser enthalten sein soll, so ergibt sich ein Minimalgehalt von 4,004 g gasförmigem Chlor in 1000 g Chlorwasser.

Calcaria chlorata. Werden 0,5 g Chlorkalk mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert, so sollen nach Zusatz von etwas Stärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. zum Verschwinden der Blaufärbung) mindestens 35,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Der Werth des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an unterchlorig-

saurem Calcium. Nur dieses, nicht aber das gleichzeitig vorhandene Chlorcalcium giebt auf Zusatz von Salzsäure freies Chlor



In der Praxis berechnet man die gefundene Chlormenge nicht erst auf unterchlorigsaures Calcium, sondern giebt direct die gefundene Menge „wirksamen Chlors“ in Procenten an. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches zu halten. Es darf nicht weniger Jodkalium und nicht mehr Salzsäure als vorgeschrieben angewendet werden. Ferner darf die Natriumthiosulfatlösung nicht zu rasch zugesetzt werden, damit sie von der vorhandenen Salzsäure nicht zersetzt wird ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$), bevor sie mit dem Jod in Reaction treten kann. Zur Berechnung kann man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Natriumthiosulfatlösung aus den bei Aqua chlorata angegebenen Gründen direct mit der 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechenden Chlormenge 0,00355 g multipliciren.

$$35,2 \times 0,00355 \text{ g} = 0,1249 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,98 % (oder rund 25 %) an „wirksamem Chlor“ als Minimalgehalt.

Bestimmungen von Eisenpräparaten.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze) machen aus Jodkalium gleichfalls Jod frei. Dieser Process verläuft mit Zugrundlegung von Ferri-chlorid wie folgt:



Da die Verbindung Fe_2Cl_6 das Vorhandensein von 2 Atomen Fe voraussetzt, so werden je 2 Atomen Jod auch 2 Atome metallisches Eisen, also 254 Th. Jod demnach 112 Th. Eisen entsprechen. — 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung bindet 0,0127 g Jod. Dieser Menge entsprechen nach der folgenden Berechnung 0,0056 g metall. Eisen.

$$\begin{aligned} 254 : 112 &= 0,0127 : x \\ x &= 0,0056. \end{aligned}$$

Es entspricht daher jeder bei diesen Bestimmungen verbrauchte Cubikcentimeter der volum. Natriumthiosulfatlösung 0,0056 g metall. Eisen.

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon in der Form der Oxydreihe enthalten, so kann man dieselben direct, event. nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Jodkalium einwirken lassen. Ist das Eisen jedoch als Oxydul vorhanden, so muss es zunächst in die Oxydreihe übergeführt werden. Das Arzneibuch lässt dies durch Kaliumpermanganat geschehen, indem man von diesem soviel zufügt, bis die Flüssigkeit schwach roth tingirt erscheint, also ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat vor-

handen ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydirbare Bestandtheile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Ueberschuss des Permanganates reducirt. Ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reducirt wohl das Permanganat zu Manganoxydul, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Ueberführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, dass man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen lässt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Röthung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zusatz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Jodkalium zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Jodkalium zu der noch rothgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt in geschlossenem Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° . Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe.}$$

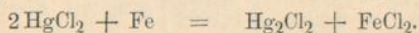
Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergibt sich ein geforderter Mindestgehalt von 98 % metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum reductum. Man digerire in einem 100 ccm Kölbchen 1 g reducirtes Eisen mit 5 g zerriebenem Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschluss und häufigem Umschwenken 1 Stunde lang im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und filtrirt durch ein trockenes Filter. 10 ccm des Filtrates werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Entfärbung der Lösung durch Weingeist fügt man 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt in geschlossenen Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° C. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge (0,0896 g Fe) in 0,1 g reducirtem Eisen mindestens enthalten sein soll, so ergibt sich für dasselbe ein geforderter Mindestgehalt von 89,6 % (rund 90 %) metallischem Eisen (Fe). —

Das reducirte Eisen ist, wie S. 247 entwickelt wurde, ein Gemenge von metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd. Durch die Behandlung mit Quecksilberchlorid wird nur das als Metall vorhandene Eisen in Lösung übergeführt. Das Eisenoxyduloxyd bleibt ungelöst zurück:



Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde unter Erwärmen in 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Jodkalium versetzt. Die so vorbereitete Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Fläschchen $\frac{1}{2}$ Stunde lang einer 40° nicht übersteigenden Wärme ausgesetzt. Nach dieser Zeit lässt man erkalten, fügt etwas von der volum. Stärkelösung hinzu und lässt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17–17,8 ccm verbraucht werden.

$$\begin{aligned} 17 \times 0,0056 &= 0,0952 \text{ metall. Eisen.} \\ 17,8 \times 0,0056 &= 0,0996 \quad \text{''} \quad \text{''} \end{aligned}$$

Da diese Mengen in 1 g des *Ferrum carbonicum saccharatum* enthalten sind, so soll der Gehalt desselben an metallischem Eisen 9,52–9,96 % betragen.

Ammonium chloratum ferratum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 5,6 g Eisensalmiak enthält. 10 ccm derselben werden mit 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 0,3 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefässe $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40° . Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 2,5–2,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\begin{aligned} 2,5 \times 0,0056 &= 0,014 \text{ g} \\ 2,7 \times 0,0056 &= 0,01512 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 2,5 \times 0,0056 \\ 2,7 \times 0,0056 \end{aligned}} \right\} \text{Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,56 g des Eisensalmiaks enthalten sein sollen, so ergibt sich für diesen

$$\begin{aligned} 0,56 : 0,014 &= 100 : x & x &= 2,5 \text{ g} \\ 0,56 : 0,01512 &= 100 : x & x &= 2,7 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 0,56 : 0,014 \\ 0,56 : 0,01512 \end{aligned}} \right\} \text{Fe,}$$

ein Gehalt von 2,5–2,7 % metallischem Eisen (Fe). —

Ferrum oxydatum saccharatum (solubile). 1,0 g des Präparates werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid $\frac{1}{2}$ Stunde in verschlossenem Gefäss bei 40° gehalten. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Jod gemessen. Es sollen zur Bindung desselben 5–5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\begin{aligned} 5 \times 0,0056 &= 0,028 \text{ g} \\ 5,3 \times 0,0056 &= 0,02968 \text{ g} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 5 \times 0,0056 \\ 5,3 \times 0,0056 \end{aligned}} \right\} \text{metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1,0 g *Ferrum oxydat. saccharat. solub.* enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen 2,8–2,968 %.

Liquor Ferri acetici. 2,0 ccm des Präparates mit 1 ccm Salzsäure, 20 ccm Wasser und 1 g Jodkalium in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt, sollen so viel freies Jod geben, dass zu dessen Bindung nicht weniger als 18,5–19,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sind. Da in diesem Präparate das Eisen schon als Oxydverbindung vorhanden ist, so braucht eine Oxydation nicht voranzugehen. Man setzt also direct die vorgeschriebenen Mengen Wasser, Salzsäure und Jodkalium hinzu und erwärmt, um die Abscheidung des Jods zu beschleunigen. Nach dem Erkalten fügt man Stärkelösung hinzu und titirt mit der vol. Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der blauen Färbung.

$$\begin{aligned} 18,5 \times 0,0056 &= 0,1036 \\ 19,5 \times 0,0056 &= 0,1092 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 18,5 \times 0,0056 \\ 19,5 \times 0,0056 \end{aligned}} \right\} \text{g metall. Eisen.}$$

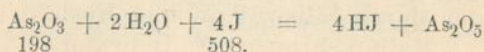
Da diese Mengen in 2 ccm = 2,174—2,182 g des Liquor Ferri acetici enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen = 4,76—5,0 %.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Man setzt 1 g Kaliumjodid hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefäße $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 40°. Nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17—18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$\begin{aligned} 17 \times 0,0056 &= 0,0952 \text{ g Fe} \\ 18 \times 0,0056 &= 0,1008 \text{ g Fe.} \end{aligned}$$

Da diese Mengen in 0,5 g des Präparates enthalten sein sollen, so ergibt sich für dasselbe ein Gehalt von 19,04—20,16 % metallischem Eisen (Fe).

Acidum arsenicosum. Arsenigsäureanhydrid wird durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydirt



So lange also in einer Flüssigkeit Arsenigsäure vorhanden ist, wird zugesetztes Jod entfärbt werden und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärkelösung eine Blaufärbung nicht entstehen.

Dieselbe tritt erst ein, wenn alle Arsenigsäure in Arsensäure übergeführt ist. Aus der obigen Gleichung ergibt sich, dass 508 Th. Jod genau 198 Th. Arsenigsäureanhydrid zu oxydiren vermögen. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,0127 g Jod enthält, so wird 1 ccm dieser Jodlösung

$$508 : 198 = 0,0127 : x \quad x = 0,00495 \text{ g} = 0,00495 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

oxydiren. Diese Reaction verläuft jedoch in saurer wie in neutraler Flüssigkeit nur wenig befriedigend, sehr rasch und exact dagegen in alkalischer Lösung. — Nun sind aber ätzende und kohlen saure Alkalien als Zusatz von vornherein ausgeschlossen, weil diese freies Jod binden, die Resultate also bei ihrer Anwendung zu hoch ausfallen würden. Dieser Uebelstand fällt jedoch weg, wenn man saure kohlen saure Alkalien anwendet. Das Arzneibuch schreibt daher folgende Verfahren vor:

Acid. arsenicosum. 0,5 g arsenige Säure werden mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung müssen 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entfärben.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 0,05 g (der $\frac{1}{10}$ Th. von 0,5 g) Arsenigsäure enthalten sein soll, so ergibt sich für die letztere ein Mindestgehalt von 99 % As_2O_3 .

Liquor Kalii arsenicosi. 5,0 ccm Liquor Kalii arsenicosi werden mit 20 ccm Wasser, 1 g Natriumbicarbonat und wenigen Tropfen Stärkelösung gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit 10 ccm der volum. Jodlösung hinzu, so soll dieselbe entfärbt werden, durch weiteren Zusatz von 0,10 ccm der Jodlösung aber soll dauernde Blaufärbung erzielt werden.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

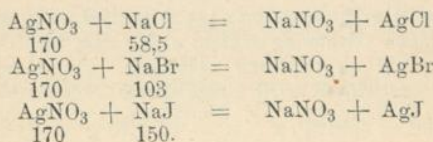
Da diese Menge in 5 ccm des Liquor Kalii arsenicosi enthalten sein soll, so ergibt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99 % (also annähernd 1 %).

III. Fällungsanalysen.

Unter diesem Namen werden diejenigen Analysen zusammengefasst, bei welchen durch die Reaction zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probenflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reactionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, dass das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, und dies sind die unbequemeren Fälle — oder man benutzt Indicatoren, welche durch auffallende Erscheinungen, z. B. durch einen Farbenwechsel, den „Endpunkt der Reaction“ anzeigen.

Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indicator.

In einer Silbernitratlösung werden durch lösliche Chloride, Bromide oder Jodide unlösliche Halogenverbindungen des Silbers erzeugt.



Würde man also eine Lösung von 170 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Chlornatrium oder 103 g Bromnatrium oder 150 g Jodnatrium (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen aufeinander so einwirken, dass weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reaktionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Kochsalzlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekanntem Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist, wenn wir nicht in dem neutralen Kaliumchromat (K_2CrO_4) einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indicator besäßen. Die Anwendung desselben beruht darauf, dass in neutralen Flüssigkeiten, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) oder der Cyanwasserstoffsäure (HCN) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine lebhaft rothe Farbe leicht erkennbare Silberchromat Ag_2CrO_4 entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren vollständig als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung

von rothem Silberchromat zeigt also an, dass eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (HCl, HBr, HJ, HCN) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, dass die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bezw. gelöst.

Die Probelösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der nachfolgenden Analysen vorschreibt, sind sog. $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Aequivalentgewichte des Chlornatriums (58,5 g) und des Silbernitrates, sondern nur den zehnten Theil derselben, nämlich 5,85 g Kochsalz bezw. 17,0 g Silbernitrat.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntelnormalsilbernitratlösung. 17,0 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg ein reines ist, so kann diese Lösung, richtige Wägung und Messung vorausgesetzt, ohne weitere Prüfung ihres Gehaltes verwendet werden und zur Einstellung der Chlornatriumlösung benutzt werden.

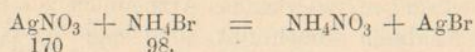
Um der volum. Silbernitratlösung ihren Gehalt zu bewahren, ist es nöthig, dieselbe vor Staub und Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntelnormalkochsalzlösung. 5,85 g reines, trockenes Chlornatrium (Ueber die Gewinnung desselben siehe S. 153) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maassflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der volum. Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwachrothen Färbung bedürfen.

Kaliumchromatlösung. 1 Th. Kalium chromicum flavum wird in 9 Th. Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man stets die gleiche Tropfenzahl (2—3 Tropfen) hinzu.

Die Ausführung der nachstehenden Bestimmungen mit diesen Lösungen geschieht in der Weise, dass man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Substanzmenge in Wasser auflöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung so lange von der volum. Silbernitratlösung zufließen lässt, bis schwache, aber dauernde Rothfärbung eintritt. Die Operation wird am besten unter Umrühren mit einem Glasstabe in einem Becherglase vorgenommen, welches auf einer weissen Unterlage (weisses Papier) steht. Jeder einfallende Tropfen Silbernitrat erzeugt eine kleine weisse Wolke, die von einer rothen, beim Umrühren verschwindenden Zone umgeben ist. Gegen das Ende der Operation verschwindet dieselbe etwas langsamer, bis die Flüssigkeit endlich dauernd schwach roth gefärbt bleibt.

Ammonium bromatum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 3 g des scharf getrockneten Salzes enthält. 10 ccm dieser Lösung sollen nach Zusatz von 2–3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30,9 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen. — Die Reaction zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromid erfolgt nach der Gleichung



Da 1 ccm der volum. Silbernitratlösung 0,0170 g Silbernitrat enthält, so wird je 1 ccm derselben die Menge von 0,0098 g Ammoniumbromid entsprechen. Die verbrauchten 30,9 ccm werden demnach

$$30,9 \times 0,0098 \text{ g} = 0,30282 \text{ g NH}_4\text{Br}$$

ergeben. Auf Procente berechnet würde dies, da nur der zehnte Theil der abgewogenen 3 g — also 0,3 g — zur Bestimmung gelangte, einem Gehalt von 100,94 % entsprechen.

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,30282 = 100 : x \\ x = 100,94. \end{array}$$

Eine solche Zahl aber wäre nicht erhältlich, wenn reines Ammoniumbromid vorliegt. Die Differenz erklärt sich dadurch, dass das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid zulässt. Die eben besprochene Bestimmung richtet sich nämlich gegen einen zu hohen Gehalt an Chlorverbindungen. Wären diese in grösserer Menge vorhanden, so würde, da 170 Th. Silbernitrat sich schon mit 53,5 Th. Ammoniumchlorid umsetzen, eine erheblich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der Silberlösung verbraucht werden.

Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2–3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen. Da die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromid wie folgt verläuft:



so entspricht jedem Cubikcentimeter der volum. Silbernitratlösung eine Menge von 0,0119 g Kaliumbromid

$$25,4 \times 0,0119 \text{ g} = 0,30226.$$

Da diese Menge in 0,3 g Kaliumbromid gefunden wurde, so würde sich nach dem Ansatz

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,30226 = 100 : x \\ x = 100,75 \end{array}$$

für dieses ein Gehalt von 100,75 % ergeben.

Diese Zahl wäre, falls reines Kaliumbromid vorläge, unmöglich zu erhalten, denn 100 Th. Kaliumbromid können sich durch die Analyse nicht auf 100,75 Th. vermehren. Es gilt daher auch hier das bei Ammoniumbromid Erwähnte, nämlich dass das Arzneibuch eine geringe Menge Chlorkalium als Verunreinigung des Präparates zulässt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen Chlorkalium würde, da von diesem schon 74,5 Th. zur Bindung von 170 Th. Silbernitrat genügen, eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden.

Natrium bromatum. 3,0 g scharf getrocknetes Natriumbromid werden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung mit 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen nicht mehr als 29,3 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbrauchen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumbromid erfolgt nach der Gleichung:



Es werden demnach 1 ccm der volum. Silbernitratlösung — in welchem 0,0170 g AgNO_3 enthalten sind = 0,0103 g Natriumbromid entsprechen.

$$29,3 \times 0,0103 = 0,30179 \text{ g NaBr.}$$

Da diese Menge in 0,3 g des officinellen Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 100,59 % an reinem Natriumbromid. Läge eine erheblichere Verunreinigung durch Chlor vor, so würde eine beträchtlich grössere Anzahl von Cubikcentimetern der volum. Silbernitratlösung verbraucht werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 10 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5—1,00 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rothfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch lässt mit den 20 ccm Natriumchloridlösung einen kleinen Ueberschuss von Kochsalz zufügen und misst denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muss daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19—19,5 ccm Natriumchloridlösung.



Da 1 ccm Kochsalzlösung 0,00585 g NaCl enthält, so entsprechen jedem verbrauchten Cubikcentimeter derselben 0,0170 g Silbernitrat.

$$\begin{array}{l} 19 \times 0,0170 = 0,323 \text{ g} \\ 19,5 \times 0,0170 = 0,3315 \text{ g} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 19 \\ 19,5 \end{array}} \right\} \text{AgNO}_3.$$

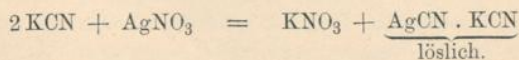
Da diese Mengen in 1,0 g des Präparates enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Silbernitrat (AgNO_3) 32,3—33,15 %.

Aqua Amygdalarum amararum. 10 ccm Bittermandelwasser werden mit 90 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid versetzt. Man lässt nun unter dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 1,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein.

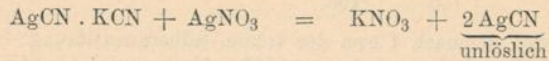
Diese Bestimmung beruht auf folgenden Thatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



Das Cyankalium ist zunächst in einem gewissen Ueberschuss vorhanden. Lässt man nun tropfenweise $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, so bildet sich allerdings weisses unlösliches Silbercyanid AgCN , aber dasselbe wird, so lange ein Ueberschuss von Cyankalium vorhanden ist, unter Bildung des löslichen Doppelsalzes Silbercyanidecyankalium $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ in Lösung gebracht.



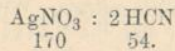
Sobald alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure zur Bildung dieses löslichen Doppelsalzes verbraucht ist, erzeugt eine weitere zufließende Menge von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Cyansilber, der nun nicht mehr



in Lösung gebracht werden kann, weil kein ungebundenes Cyankalium mehr da ist. Dieser Punkt, wo also eine bleibende Trübung auftritt, wird als Endreaction angenommen.

Ein Ueberschuss von Kalilauge schadet übrigens nichts. Fügt man, wie das Arzneibuch vorschreibt, vor dem Titriren eine Spur Kochsalz hinzu, so besteht die auftretende Trübung nicht aus Cyansilber, sondern aus Chlorsilber.

Für die Berechnung ist wesentlich die Thatsache, dass 1 Mol. AgNO_3 = 2 Mol. HCN entspricht



Daher zeigt 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,0054 g Cyanwasserstoff HCN an.

Die mindestens zu verbrauchenden 1,8 ccm entsprechen daher

$$1,8 \times 0,0054 = 0,00972 \text{ g HCN.}$$

Diese Menge soll in 10 ccm Bittermandelwasser vorhanden sein. Unter Zugrundelegung des im Arzneibuch angeführten, allerdings nicht zutreffenden spec. Gewichtes des Bittermandelwassers 0,953—0,957, würde das Präparat 0,1019—0,1015 % HCN enthalten.

Stöchiometrische Berechnungen.

Unter Stöchiometrie — von στοιχείον Grundstoff und μετρεῖν messen — verstehen wir die Lehre von denjenigen Gesetzen, nach welchen die Vereinigung von Körpern zu neuen Verbindungen, oder aber die Scheidung von zusammengesetzten Stoffen in ihre einfacheren Bestandtheile vor sich geht. — Stöchiometrische Berechnungen sind daher solche, durch welche wir ermitteln können, in welchen Verhältnissen die eben angeführten Vorgänge, d. h. die Vereinigung oder Scheidung von Körpern, vor sich gehen.

Die Stöchiometrie beruht auf zwei Fundamentalsätzen der Chemie:

1. Die Materie ist unzerstörbar; sie kann wohl ihre Form, ihren Zustand ändern, aber sie kann nicht verschwinden oder verloren gehen. Ebenso wenig aber kann sie aus sich selbst an Gewicht zunehmen, d. h. sich vermehren. Für jede Zunahme muss sich irgend eine Ursache auffinden lassen, denn aus Nichts kann nicht Etwas werden (Aus Nichts wird Nichts — Aristoteles).

2. Die chemischen Reactionen (Verbindungen oder Trennungen) erfolgen stets nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen oder Multiplen derselben.

Wenn dieser Satz vollkommen richtig ist, und das Gegentheil ist bisher nicht erwiesen, wenn ferner die unabänderlichen Verhältnisse, nach denen die Verbindungen oder Scheidungen der Körper vor sich gehen, für jeden einzelnen Stoff festgestellt sind, so ist es klar, dass wir in der Lage sein müssen, durch Rechnung bestimmen zu können, in welchem Verhältniss die bei der Scheidung eines Körpers sich ergebenden einfacheren Bestandtheile desselben auftreten müssen, und in welchen Verhältnissen wir einfachere Körper zusammenbringen müssen, um einen bestimmten zusammengesetzten Körper in bestimmter Menge zu erhalten.

Ist dieses Ziel bisher auch noch nicht für alle Körper im weitesten Sinne erreicht worden, so sind wir doch gegenwärtig im Stande, solche Voraussagen für eine ganze Anzahl namentlich der

praktisch wichtigsten Stoffe zu machen, und es ist kein Zweifel, dass im Verlaufe der Zeit das Gleiche in der That für alle Körper wird erreicht werden.

Die stöchiometrischen Berechnungen setzen neben der Vertrautheit im Rechnen, namentlich mit der Regel-de-tri und mit Decimalbrüchen, eine vollkommene Kenntniss der einschlägigen Reactionen voraus. In allen Fällen geht man am sichersten zu Werke, wenn man sich die Reaktionsgleichung zu Papier bringt und dann für die einzelnen Symbole die ihnen zukommenden Zahlen einsetzt.

Bei Verbindungen ist die Summe der Gewichte der in ihnen enthaltenen Atome gleich dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen.

So ist z. B. die Salzsäure ClH aus 1 Atom Cl und 1 Atom H zusammengesetzt. Wir finden ihr Molekulargewicht, indem wir die Atomgewichte dieser Elemente addiren:

$$\begin{array}{r} \text{Cl} = 35,5 \\ \text{H} = 1 \\ \hline 36,5 = \text{Molekulargewicht von HCl.} \end{array}$$

In gleicher Weise berechnet sich das Molekulargewicht der Schwefelsäure H_2SO_4 zu 98

$$\begin{array}{r} \text{H}_2 = 2 \\ \text{S} = 32 \\ \text{O}_4 = 64 \\ \hline 98, \end{array}$$

das des kohlensauren Natriums Na_2CO_3 zu 106

$$\begin{array}{r} \text{Na}_2 = 46 \\ \text{C} = 12 \\ \text{O}_3 = 48 \\ \hline 106. \end{array}$$

Wenn wir nun, wie dies in einigen Beispielen sogleich geschehen soll, in den Gleichungen für die Formeln die betreffenden Atom- und Molekulargewichte einsetzen, so müssen wir in allen Fällen darauf achten, dass wir auch wirklich mit denjenigen Grössen operiren, welche wir durch die Zahlen ausdrücken. Wenn wir beispielsweise durch Rechnung finden, dass wir zu irgend einer Operation 100 g Salzsäure HCl bedürfen, so müssen wir im Gedächtniss behalten, dass die Verbindung HCl gasförmige Salzsäure ist, von welcher unsere offic. Salzsäure nur 25 % enthält. Wir müssen daher zur Erlangung eines richtigen Resultates die 4fache Menge der officinellen Säure, also 400 g anwenden, denn erst diese Menge enthält 100 g der Verbindung HCl .

Haben wir ferner bei irgend einer Operation 106 g Natriumcarbonat Na_2CO_3 anzuwenden, so würden wir einen Fehler begehen,

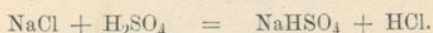
wenn wir etwa 106 g der krystallisirten Soda anwenden wollten. Diese krystallisirt mit 10 Mol. $\text{H}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O})$ und erst 286 g derselben enthalten 106 g der Verbindung Na_2CO_3 .

Beispiele.

1. Wie viel Kochsalz und Schwefelsäure wird gebraucht, um 1000 g officineller Salzsäure darzustellen?

Die offic. Salzsäure ist eine 25%ige wässrige Auflösung von gasförmiger Salzsäure (HCl) in Wasser. Wir brauchen also nur 250 g wasserfreier Salzsäure darzustellen und diese in 750 g Wasser einzuleiten.

Die Gewinnung der Salzsäure geschieht nach der Gleichung



Es entsteht also stets 1 Mol. Salzsäure aus 1 Mol. Kochsalz, oder jedes gebildete Molekül Salzsäure setzt das Vorhandensein eines Moleküles Kochsalz voraus. Wir berechnen also zunächst, wie viel Kochsalz wir für 250 g HCl bedürfen.

$$\begin{array}{l} \text{HCl} : \text{NaCl} = 250 : x \\ 36,5 \quad 58,5 \\ x = 400 \text{ g Kochsalz.} \end{array}$$

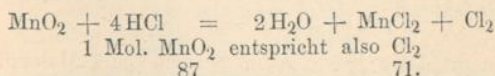
Nachdem wir diese Zahl gefunden, ist es uns eine geringe Mühe, zu berechnen, wie viel Schwefelsäure wir für die 400 g Kochsalz anwenden müssen.

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 : 400 : x \\ 58,5 \quad 98 \\ x = 670 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Die gefundene Zahl 670 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100%ige Schwefelsäure; benutzen wir zur Darstellung gewöhnliche, z. B. englische Schwefelsäure, so müssen wir dem Wassergehalt derselben Rechnung tragen. Da derselbe etwa 5%, also rund $\frac{1}{20}$ beträgt, so werden wir $\frac{1}{20}$ der 670 g, also etwa 34 g zuzählen müssen, mithin 400 g Kochsalz und 704 g englische Schwefelsäure anwenden.

2. Wie viel Chlorgas können wir mit 100 g Braunstein gewinnen?

Die Entwicklung des Chlors durch Braunstein (Mangansuperoxyd) findet in nachstehender Formel ihren Ausdruck:



Wir machen daher folgenden Ansatz:

$$\begin{array}{l} \text{MnO}_2 : \text{Cl}_2 = 100 : x \\ 87 \quad \quad 71 \\ x = 81,6 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Da 1 Liter Chlorgas bei 760 mm Druck und 0° C. = 3,173 g wiegt, so wird die erhaltene Menge unter denselben Verhältnissen einem Volumen von 25,71 Litern entsprechen.

Die angestellte Rechnung aber bezieht sich auf ganz reines, 100%iges Mangansuperoxyd. Der Braunstein des Handels enthält jedoch in der Regel nur 60% MnO_2 . Wir werden daher unsere Rechnung dahin modificiren müssen, dass wir entweder für die Zahl 100 in der obigen Gleichung direct 60 einsetzen oder das Resultat auf 60%igen Braunstein umrechnen. 100%iges MnO_2 würde uns 81,6 g Chlor geben, wie viel 60%iges?

$$100 : 81,6 = 60 : x$$

$$x = 48,96 \text{ g Chlor.}$$

$$48,96 \text{ g Chlor} = 15,43 \text{ Liter bei } 760 \text{ mm. B. und } 0^\circ \text{ C.}$$

3. Wie viel Bromkalium werden aus 200 g Brom erhalten?

Betrachten wir die Symbole des Broms und des Bromkaliums, Br und KBr, so sehen wir, dass jedes Atom Brom je einem Mol. Bromkalium entspricht. Wir machen daher den Ansatz:

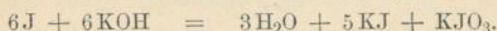
$$\text{Br} : \text{KBr} = 200 : x$$

$$80 \quad 119$$

$$x = 297 \text{ g Bromkalium.}$$

4. Wie viel Jod werden wir für 100 g festes Aetzkali brauchen und wie viel Jodkalium wird gewonnen werden?

Die Reaction zwischen Jod und Aetzkali erfolgt nach der Gleichung:



Das gebildete jodsaure Kalium wird durch Glühen mit Kohle gleichfalls in Jodkalium umgewandelt, so dass schliesslich aus 6KOH mit 6J auch 6KJ resultiren. Wir machen daher nachstehenden Ansatz:

$$\text{KOH} : \text{J} = 100 : x$$

$$56 \quad 127$$

$$x = 227 \text{ g Jod.}$$

Um zu finden, wie viel Jodkalium erhalten werden wird, erinnern wir uns, dass je 1 Mol. KOH auch 1 Mol. KJ liefert.

$$\text{KOH} : \text{KJ} = 100 : x$$

$$56 \quad 166$$

$$x = 296 \text{ g Jodkalium.}$$

5. Wie viel Schwefligsäureanhydrid lässt sich aus 100 g Schwefel erhalten?

Die Verbrennung des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid erfolgt nach nachstehender Gleichung:



Es entspricht daher jedem Atom Schwefel je 1 Molekül SO_2 .

Die aus 100 g Schwefel gebildete Menge SO_2 erfahren wir durch folgenden Ansatz:

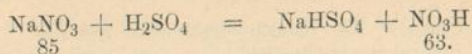
$$\text{S} : \text{SO}_2 = 100 : x$$

$$32 \quad 64$$

$$x = 200 \text{ g Schwefligsäureanhydrid.}$$

6. Wie viel offic. Salpetersäure lässt sich aus 1 kg Natronsalpeter gewinnen?

Die Salpetersäure wird durch Destillation von Natronsalpeter mit Schwefelsäure gewonnen.



85 Th. Natronsalpeter ergeben 63 Th. Salpetersäure; diejenige Menge HNO_3 , welche aus 1000 g Natronsalpeter erhalten werden kann, erfahren wir durch nachstehende Rechnung:

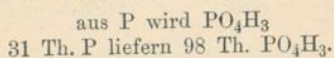
$$\begin{array}{l} 85 : 63 = 1000 : x \\ x = 741 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Die Salpetersäure des Arzneibuchs ist aber nicht wasserfreie Salpetersäure von der Formel HNO_3 , sondern sie ist eine Auflösung von 25 Th. dieser Verbindung in 75 Th. Wasser; wir müssen daher berechnen, wie viel 25%ige Säure 741 g der Verbindung HNO_3 ergeben.

$$\begin{array}{l} 25 : 100 = 741 : x \\ x = 2964 \text{ g Acidum nitricum (25\%).} \end{array}$$

7. Wie viel offic. Phosphorsäure lässt sich aus 100 g Phosphor gewinnen?

Die Darstellung der Phosphorsäure erfolgt durch Oxydation von Phosphor bei Anwesenheit von Wasser:



Wir berechnen nun, wie viel PO_4H_3 100 g Phosphor liefern müssen.

$$\begin{array}{l} \text{P} : \text{PO}_4\text{H}_3 = 100 \text{ g P} : x \\ 31 : 98 = 100 : x \\ x = 316 \text{ g PO}_4\text{H}_3. \end{array}$$

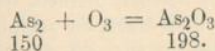
Die officinelle Phosphorsäure aber enthält nur 25% der Verbindung PO_4H_3 ; wir müssen also berechnen, wie viel 316 g PO_4H_3 uns von solcher 25%igen Phosphorsäure liefern werden.

$$\begin{array}{l} 25 : 100 = 316 : x \\ x = 1264 \text{ g Phosphorsäure (von 25\%).} \end{array}$$

Einfacher erhält man dasselbe Resultat durch Multiplication von 316 mit 4.

8. Wie viel Arsenigsäureanhydrid wird durch Verbrennen von 50 g metall. Arsen gewonnen?

Die Bildung des Arsenigsäureanhydrides (Acidum arsenicosum) aus metallischem Arsen erfolgt nach nachstehender Gleichung:

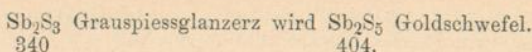


Es geben also 150 Th. Arsenmetall 198 Th. Arsenigsäureanhydrid; wie viel geben 50 g Arsenmetall?

$$\begin{array}{l} 150 : 198 = 50 : x \\ x = 66 \text{ g Arsenigsäureanhydrid (As}_2\text{O}_3\text{).} \end{array}$$

9. Wie viel Goldschwefel können 500 g Grauspiessglanzerz liefern?

Die Darstellung des Goldschwefels aus dem Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3) läuft darauf hinaus, dass diesem Schwefel zugeführt wird.



Dabei ergeben 340 Th. Grauspiessglanzerz 404 Th. Goldschwefel; wie viel ergeben 500 g Grauspiessglanzerz?

$$\begin{aligned} 340 : 404 &= 500 : x \\ x &= 594 \text{ g Goldschwefel.} \end{aligned}$$

Eine solche Ausbeute wird jedoch in der Praxis niemals erreicht werden, da einmal das angewendete Grauspiessglanzerz niemals ganz rein ist und ferner bei der Darstellung des Schlippe'schen Salzes die Mutterlaugen, um vorhandenes Arsen zu beseitigen, weggegossen werden.

10. Wie viel Kochsalz kann aus 500 g krystall. Soda erhalten werden und wie viel offic. Salzsäure wird dazu gebraucht?

Bei dieser Berechnung ist im Auge zu behalten, dass die Soda mit 10 Mol. Wasser krystallisirt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt, ihr Molekulargewicht ist daher = 286. — Wir berechnen zuerst, wie viel Kochsalz erhalten werden wird. Der Reactionsvorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



286 Th. Soda liefern also 117 Th. Kochsalz; wie viel müssen 500 g Soda liefern?

$$\begin{aligned} 286 : 117 &= 500 : x \\ x &= 205 \text{ g Kochsalz.} \end{aligned}$$

Um nun zu erfahren, wie viel Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen 500 g Soda erforderlich ist, müssen wir uns nochmals das Reactionsschema vergegenwärtigen.



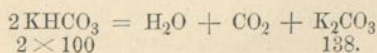
Wir ersehen aus dieser Gleichung, dass zur Umwandlung von 286 Th. kryst. Soda in Kochsalz 73 Th. Salzsäure (HCl) erforderlich sind; wie viel werden also 500 g Soda verbrauchen?

$$\begin{aligned} 286 : 73 &= 500 : x \\ x &= 127 \text{ g HCl.} \end{aligned}$$

Indessen müssen wir uns bewusst bleiben, dass die Verbindung HCl nicht identisch ist mit der von der Pharmacopöe recipirten Salzsäure. Wollten wir diese letztere benutzen, so müssten wir, da sie nur 25% HCl enthält, die gefundenen 127 g mit 4 multipliciren. Wir erreichen also unseren Zweck entweder mit 127 g gasförmiger oder mit 508 g officineller Salzsäure.

11. Wie viel Kaliumcarbonat kann aus 500 g Kaliumbicarbonat gewonnen werden?

Beim Erhitzen geht das Kaliumbicarbonat unter Abgabe von Kohlensäure nach folgender Gleichung in Kaliumcarbonat über:

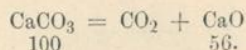


Es werden also 200 Th. Kaliumbicarbonat 138 Th. Kaliumcarbonat liefern; wie viel werden 500 g Kaliumbicarbonat ergeben?

$$\begin{aligned} 200 : 138 &= 500 : x \\ x &= 345 \text{ g Kaliumcarbonat.} \end{aligned}$$

12. Wie viel Aetzkalk kann aus 1000 g Marmor erhalten werden?

Marmor, welcher fast reines Calciumcarbonat ist, geht beim Glühen nach folgender Gleichung in Aetzkalk über:

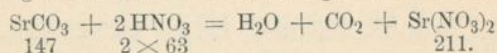


100 Th. Marmor geben daher 56 Th. Aetzkalk; wie viel Aetzkalk geben 1000 g Marmor?

$$\begin{aligned} 100 : 56 &= 1000 : x \\ x &= 560 \text{ g Aetzkalk.} \end{aligned}$$

13. Wie viel Salpetersäure wird gebraucht, um 500 g Strontiumcarbonat in Strontiumnitrat umzuwandeln, und wie viel wird von der letzteren (wasserfreien) Verbindung erhalten?

Die Bildung des Strontiumnitrates erfolgt nach der Gleichung:



Wir ersehen aus derselben, dass 147 Th. Strontiumcarbonat 211 Th. Strontiumnitrat ergeben; wie viel wird aus 500 g Strontiumcarbonat gewonnen werden?

$$\begin{aligned} 147 : 211 &= 500 : x \\ x &= 717 \text{ g Strontiumnitrat.} \end{aligned}$$

Aus derselben Gleichung erfahren wir, dass zur Sättigung von 147 Th. Strontiumcarbonat 126 Th. Salpetersäure (HNO_3) erforderlich sind; wie viel Salpetersäure (HNO_3) werden 500 g Strontiumcarbonat verbrauchen?

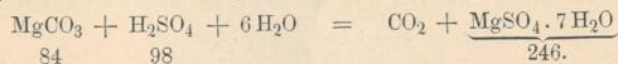
$$\begin{aligned} 147 : 126 &= 500 : x \\ x &= 428 \text{ g HNO}_3. \end{aligned}$$

Wollten wir offic. Salpetersäure anwenden, so müssen wir in Betracht ziehen, dass diese nur 25% HNO_3 enthält; wir müssten also feststellen, in welcher Menge der officinellen Säure 428 g HNO_3 enthalten sind.

$$\begin{aligned} 25 : 100 &= 428 : x \\ x &= 1712 \text{ g offic. Salpetersäure.} \end{aligned}$$

14. Wie viel Magnesiumsulfat (Bittersalz) lässt sich aus 500 g reinem Magnesit gewinnen und wie viel Schwefelsäure wird dazu gebraucht?

Die Reaction zwischen Magnesit und Schwefelsäure geht nach folgender Gleichung und in den unter die Symbole gesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich.



Wir erfahren daraus, dass 84 Th. Magnesit 246 Th. krystallisirtes Bittersalz geben; wie viel geben 500 g Magnesit?

$$84 : 246 = 500 : x$$

$$x = 1464 \text{ g Magnesiumsulfat (MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O)}.$$

Aus derselben Gleichung ging hervor, dass 84 Th. Magnesit zur Ueberführung in Magnesiumsulfat 98 Th. Schwefelsäure erforderten; wie viel Schwefelsäure ist für 500 g Magnesit erforderlich?

$$84 : 98 = 500 : x$$

$$x = 583 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Die gefundene Zahl 583 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100%ige Schwefelsäure. Wenden wir englische Schwefelsäure an, so ist zu berücksichtigen, dass dieselbe nur etwa 95% H_2SO_4 enthält; wir müssen daher $\frac{1}{20}$ der gefundenen Zahl zuzählen und entweder 583 g wasserfreie oder 612 g englische Schwefelsäure (95%) benutzen.

15. Wie viel Zinkchlorid kann aus 300 g Zinkmetall gewonnen werden und wie viel offic. Salzsäure wird dazu nöthig sein?

Die Bildung des Zinkchlorides aus Zink und Salzsäure kann durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:



Es geben also 65 Th. Zinkmetall 136 Th. Zinkchlorid; wie viel geben 300 g Zinkmetall?

$$65 : 136 = 300 : x$$

$$x = 627 \text{ g Zinkchlorid.}$$

Aus der nämlichen Gleichung ist ersichtlich, dass zur Ueberführung von 65 Th. Zinkmetall in Zinkchlorid 73 Th. Salzsäure HCl erforderlich sind; wie viel Salzsäure ist für 300 g Zinkmetall nöthig?

$$65 : 73 = 300 : x$$

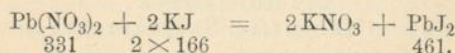
$$x = 337 \text{ g HCl.}$$

Die officinelle Salzsäure aber enthält nur 25% der Verbindung HCl. Wir müssen daher von dieser Säure 4×337 g anwenden.

$$x = 1348 \text{ g Acid. hydrochloric. (25\%).}$$

16. Wie viel Bleijodid kann aus 100 g Bleinitrat erhalten werden; wie viel Jodkalium muss angewendet werden?

Bleijodid bildet sich aus Bleinitrat und Jodkalium nach folgender Gleichung:



331 Th. Bleinitrat geben 461 Th. Bleijodid; wie viel geben 100 Th. Bleinitrat?

$$331 : 461 = 100 : x$$

$$x = 139 \text{ g Bleijodid.}$$

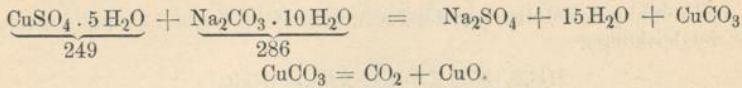
Zur Umwandlung von 331 Th. Bleinitrat in Bleijodid sind 332 (2×166) Th. Jodkalium nöthig; wie viel sind für 100 g Bleinitrat erforderlich?

$$331 : 332 = 100 : x$$

$$x = 100,3 \text{ g Jodkalium.}$$

17. Wie viel kryst. Natriumcarbonat ist erforderlich, um 100 g kryst. Cuprisulfat in Kupferoxyd zu verwandeln und wie viel wird von letzterem erhalten?

Die Umwandlung des Cuprisulfates in Kupferoxyd erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird durch Soda Cupricarbonat gefällt, welches durch schwaches Glühen in Cuprioxyd verwandelt wird. Es ist dabei im Auge zu behalten, dass das Cuprisulfat mit 5 Mol. H₂O krystallisirt, welche bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen.



Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass 249 Th. kryst. Cuprisulfat 286 Th. kryst. Soda erfordern; wie viel ist für 100 g Cuprisulfat nöthig?

$$249 : 286 = 100 : x$$

$$x = 115 \text{ kryst. Natriumcarbonat.}$$

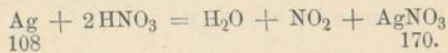
Beim Verfolgen der beiden Gleichungen ergibt sich, dass 249 Th. kryst. Cuprisulfat schliesslich 79 Th. Kupferoxyd liefern; wie viel werden 100 g Cuprisulfat ergeben?

$$249 : 79 = 100 : x$$

$$x = 31,7 \text{ g Kupferoxyd (CuO).}$$

18. Wie viel Silbernitrat lässt sich aus 200 g reinem Silbermetall gewinnen?

Die Umwandlung des Silbers zu Silbernitrat durch Salpetersäure geschieht nach der Gleichung



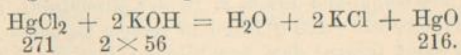
108 Th. Silber liefern also 170 Th. Silbernitrat; wie viel liefern 200 g Silber?

$$108 : 170 = 200 : x$$

$$x = 314 \text{ g Silbernitrat (AgNO}_3\text{).}$$

19. Wie viel Quecksilberoxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) lässt sich aus 250 g Mercurichlorid gewinnen und wie viel offic. Kalilauge wird dabei verbraucht?

Die Bildung des gefällten Quecksilberoxyds aus den genannten Materialien kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Aus derselben ist ersichtlich, dass 271 Th. Mercurichlorid (Sublimat) 216 Th. Quecksilberoxyd ergeben; wie viel wird aus 250 g Mercurichlorid resultiren?

$$271 : 216 = 250 : x$$

$$x = 199 \text{ g Quecksilberoxyd.}$$

Die obige Gleichung zeigt uns ferner, dass zur Ueberführung von 271 Th. Mercurichlorid in Quecksilberoxyd 112 Th. KOH erforderlich sind; wie viel werden für 250 g Mercurichlorid nöthig sein?

$$271 : 112 = 250 : x$$

$$x = 104 \text{ g Kalihydrat KOH.}$$

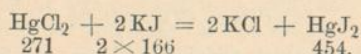
Da die officinelle Kalilauge nur 15% festes Kalihydrat (KOH) enthält, so müssen wir diejenige Menge suchen, in welcher 104 g KOH enthalten sind.

$$15 : 100 = 104 : x$$

$$x = 694 \text{ g Liq. Kali caustici.}$$

20. Es sollen 100 g Mercurijodid (Hydr. bijodat. rbr.) dargestellt werden; wie viel Mercurichlorid und wie viel Jodkalium ist dazu erforderlich?

Die Bildung des Mercurijodides aus Mercurichlorid und Jodkalium erfolgt nach der Gleichung



Wir ersehen aus der Gleichung, dass für 454 Th. Mercurijodid 271 Th. Mercurichlorid erforderlich sind; wie viel Mercurichlorid werden für 100 g Mercurijodid nöthig sein?

$$454 : 271 = 100 : x$$

$$x = 59,6 \text{ g Mercurichlorid HgCl}_2.$$

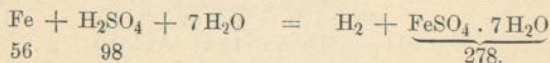
Für 454 Th. Mercurijodid waren ferner 332 Th. Jodkalium erforderlich; wie viel werden für 100 g Mercurijodid gebraucht werden?

$$454 : 332 = 100 : x$$

$$x = 73 \text{ g Jodkalium.}$$

21. Es sollen 1000 g krystall. Ferrosulfat dargestellt werden; wie viel Eisendraht und wie viel engl. Schwefelsäure wird gebraucht werden?

Die Auflösung des Eisens in Schwefelsäure bezw. die Bildung des Eisensulfates kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Die Formel zeigt, dass 278 Th. kryst. Ferrosulfat aus 56 Th. Eisenmetall entstanden sind; aus wie viel entstehen 1000 g?

$$278 : 56 = 1000 : x$$

$$x = 201 \text{ g metall. Eisen.}$$

Da jedoch das technische Eisen, z. B. der Eisendraht, nie ganz rein ist, wird es sich empfehlen, 210–220 g Eisen in Arbeit zu nehmen.

Die Formel zeigt ferner, dass zur Bildung von 278 Th. krystall. Ferrosulfat 98 Th. H_2SO_4 nöthig sind; wie viel H_2SO_4 sind für 1000 g Ferrosulfat erforderlich?

$$278 : 98 = 1000 : x$$

$$x = 353 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Da jedoch die engl. Schwefelsäure nur etwa 95% H_2SO_4 enthält, so müssen wir der Zahl 353 den zwanzigsten Theil, also 18 zuzählen und 371 g engl. Schwefelsäure anwenden.

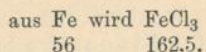
22. Wie viel Eisen müssen wir auflösen, um 2000 g Liquor ferri sesquichlorati zu bekommen?

Der Liquor Ferri sesquichlorati enthält etwa 30% wasserfreies Eisenchlorid. Es werden daher 2000 g wie viel enthalten?

$$100 : 30 : 2000 : x$$

$$x = 600 \text{ g wasserfreies Eisenchlorid FeCl}_3.$$

Die Gewinnung des Eisenchlorids läuft daraus hinaus, dass Eisen chlorirt wird;



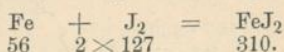
Es setzen also 162,5 Th. FeCl₃ 56 Th. Fe voraus; wie viel Eisen wird 600 g FeCl₃ entsprechen?

$$162,5 : 56 = 600 : x$$

$$x = 207 \text{ g metall. Eisen.}$$

23. Es sollen 50 g Ferrum jodatum dargestellt werden. Wie viel Jod und Eisen muss angewendet werden?

Die Bildung des Eisenjodürs geht nach folgender Gleichung vor sich:



Es ergibt sich aus dieser Gleichung, dass zur Erlangung von 310 Th. Eisenjodür 56 Th. Eisen erforderlich sind; wie viel Eisen ist für 50 g Eisenjodür nöthig?

$$310 : 56 = 50 : x$$

$$x = 9,1 \text{ g Eisen.}$$

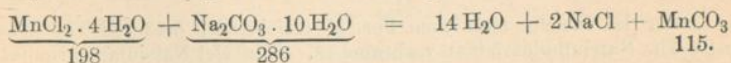
Es sind ferner für 310 Th. Eisenjodür 254 Th. Jod erforderlich; wie viel Jod wird für 50 g Eisenjodür verwendet werden müssen?

$$310 : 254 = 50 : x$$

$$x = 40,9 \text{ g Jod.}$$

24. Es sollen 100 g Mangancarbonat dargestellt werden. Wie viel Manganchlorid und kryst. Soda ist dazu nöthig?

Die Umsetzung des mit 4 Mol. H₂O krystallisirenden Manganchlorürs mit krystall. Soda erfolgt nach der Gleichung



Es sind daher zur Bildung von 115 Th. Mangancarbonat 198 Th. Manganchlorür erforderlich. Wie viel Manganchlorür sind für 100 g Mangancarbonat nöthig?

$$115 : 198 = 100 : x$$

$$x = 172 \text{ g Manganchlorür MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O.}$$

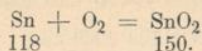
Aus derselben Gleichung ist ersichtlich, dass zur Umsetzung von 198 Th. Manganchlorür 286 Th. kryst. Soda nöthig sind; wie viel wird für 172 g Manganchlorür verwendet werden müssen?

$$198 : 286 = 172 : x$$

$$x = 249 \text{ g kryst. Soda Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O.}$$

25. Wie viel Zinnasche (SnO₂) kann aus 500 g Zinnmetall gewonnen werden?

Die Bildung der Zinnasche aus Zinn lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

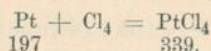


Es entstehen also aus 118 Th. Zinnmetall 150 Th. Zinnasche; wie viel Zinnasche bildet sich aus 500 g Zinnmetall?

$$\begin{array}{l} 118 : 150 = 500 : x \\ x = 635 \text{ Zinnasche SnO}_2. \end{array}$$

26. Wie viel trockenes Platinchlorid ist aus 30 g Platinmetall zu erhalten?

Die Bildung des Platinchlorids aus Platin erfolgt nach der Gleichung



Es ergeben 197 Th. Platinmetall 339 Th. Platinchlorid. Wie viel Platinchlorid entsteht aus 30 g Platinmetall?

$$\begin{array}{l} 197 : 339 = 30 : x \\ x = 51,6 \text{ Platinchlorid PtCl}_4. \end{array}$$

27. Es sollen 200 g Natrium benzoicum dargestellt werden. Wie viel Benzoësäure und wie viel Natriumbicarbonat ist anzuwenden?

Die Bildung des Natriumbenzoates ist durch nachfolgende Gleichung zu veranschaulichen:



Aus dieser Formel ergibt sich, dass zur Bildung von 162 Th. Natriumbenzoat 122 Th. Benzoësäure erforderlich sind. Wie viel Benzoësäure ist zur Darstellung von 200 g Natriumbenzoat anzuwenden?

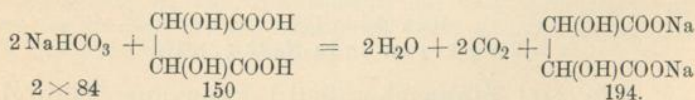
$$\begin{array}{l} 162 : 122 = 200 : x \\ x = 151 \text{ g Benzoësäure C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}. \end{array}$$

Ferner ist aus der nämlichen Formel ersichtlich, dass 122 Th. Benzoësäure 84 Th. Natriumbicarbonat verbrauchen. Wie viel Natriumbicarbonat ist für 151 g Benzoësäure nöthig?

$$\begin{array}{l} 122 : 84 = 151 : x \\ x = 104 \text{ g Natriumbicarbonat NaHCO}_3. \end{array}$$

28. Wie viel Weinsäure erfordern 2g Natriumbicarbonat zur Sättigung?

Die Sättigung des Natriumbicarbonates durch Weinsäure wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Es zeigt sich, dass 168 Th. Natriumbicarbonat 150 Th. Weinsäure zur

Neutralisation bedürfen; wie viel Weinsäure ist für 2 g Natriumbicarbonat erforderlich?

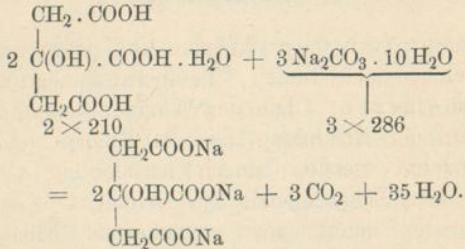
$$168 : 150 = 2 : x$$

$$x = 1,8 \text{ g Weinsäure.}$$

Die englischen Brausepulver des Arzneibuches enthalten also einen geringen Ueberschuss an Natriumbicarbonat.

29. Wie viel kryst. Natriumcarbonat ist erforderlich, um 4 g Citronensäure zu neutralisiren?

Die Neutralisation der Citronensäure durch kohlensaures Natrium erfolgt nach folgender Gleichung. Bei Aufstellung derselben ist im Auge zu behalten, dass die Citronensäure eine dreibasische Säure ist, und dass sie mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Ferner darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass der krystall. Soda die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Mit Berücksichtigung dieser Thatsachen wird also der Neutralisationsvorgang durch folgende Formel auszudrücken sein:



Es ergibt sich daraus, dass 420 Th. Citronensäure von 858 Th. krystall. Natriumcarbonat gesättigt werden. Wie viel Natriumcarbonat ist zur Sättigung von 4 g Citronensäure erforderlich?

$$420 : 858 = 4 : x$$

$$x = 8,2 \text{ g kryst. Natriumcarbonat.}$$

Die *Potio Riveri* enthält daher eine geringe Menge Natriumcarbonat mehr, als zur Sättigung der Citronensäure erforderlich wäre.

Für die angeführten Beispiele sind durchweg abgerundete Atomgewichtszahlen benutzt worden. Die sich dadurch ergebenden Differenzen sind so gering, dass sie für unsere Zwecke vernachlässigt werden können. Für diese Lizenz war ausserdem der Umstand maassgebend, dass die meisten practischen Werke ihren Berechnungen die gleichen abgerundeten Zahlen zu Grunde legen.

A n h a n g.

1. Thermometer.

Thermometer (von θερμη Wärme und μετροειν messen) sind Instrumente, welche dazu dienen, Temperaturen zu messen, also zu deutsch Wärmemesser. Die der Wärmemessung dienenden Apparate basiren auf der Erfahrung, dass alle Körper durch Zufuhr von Wärme ausgedehnt werden, durch Entziehung von Wärme (Abkühlung) aber eine Zusammenziehung erleiden. — Zum Messen mittlerer Temperaturen benutzt man vorzugsweise Flüssigkeiten. Diese zeigen jedoch eine gewisse Regelmässigkeit der Ausdehnung durch Wärme und der Zusammenziehung durch Abkühlung nur bei Temperaturen, welche genügend weit von ihrem Siede- und Erstarrungspunkte entfernt sind; in der Nähe dieser Punkte hört die Regelmässigkeit auf. Wasser z. B. wird durch Abkühlung contrahirt; die Zusammenziehung erfolgt aber nur bis zu einer Temperatur von $+4^{\circ}$ C. In diesem Zustande hat es die grösste Dichtigkeit. Kühlt man es weiter ab, so dehnt es sich wieder aus, bis es bei 0° fest wird. Vergl. S. 49. Es ist daher einleuchtend, dass mit Wasser gefüllte Thermometer um $+4^{\circ}$ C. herum ungenaue Resultate geben würden. — Als ein vorzügliches Material für Wärmemesser hat man seit langer Zeit das Quecksilber erkannt. Dasselbe erstarrt erst bei -40° C., es siedet bei 360° C. und zeigt bei Temperaturen, die diesen beiden Punkten nicht zu nahe liegen, ausserordentlich regelmässige Ausdehnung bezw. Zusammenziehung.

Quecksilberthermometer. Man schmilzt eine sehr enge, in allen Theilen gleich weite Glasröhre¹⁾ an einem Ende zu und bläst den geschlossenen unteren Theil zu einer kleinen Kugel aus, das obere offene Ende wird zu einer feinen Spitze ausgezogen. Hierauf erwärmt man den kugelförmigen Theil der Röhre in einer kleinen Flamme und taucht alsdann die feine offene Spitze schnell

¹⁾ Um zu entscheiden, ob die Glasröhre in allen Theilen gleich weit ist, bringt man in dieselbe ein Quecksilbertröpfchen und beobachtet, ob der sich bildende Quecksilberfaden in allen Theilen der Röhre gleiche Länge hat.

in reines Quecksilber. Durch das Erwärmen war die Luft in der Röhre ausgedehnt und zum grössten Theile ausgetrieben worden. Beim Erkalten zieht sich die in derselben noch vorhandene Luft wieder zusammen; so entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchen durch den Druck der äusseren Luft Quecksilber hineingetrieben wird. Hatte man geschickt operirt, so ist das Quecksilber bis in die Kugel eingedrungen und in derselben nur noch wenig Luft vorhanden. — Man richtet nun die Röhre wieder auf und erwärmt ihren kugelförmigen Theil so lange, bis alle Luft verdrängt ist, das Quecksilber die ganze Röhre als continuirliche Säule erfüllt und an der oberen Oeffnung austritt. Hierauf wird das dünne Ende sofort ab- und zugeschmolzen. Die so vorbereitete „Thermometerröhre“ muss nun eine Gradeintheilung oder Scala erhalten, welche dem Beobachter aus dem Stande des Quecksilbers sofort die Temperatur anzeigt. Als wichtig sollen hier die Scalen von *Celsius*, *Réaumur* und *Fahrenheit* besprochen werden.

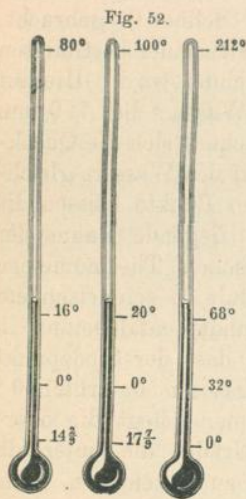
1. Thermometer nach Celsius. Die Thermometerröhre wird in schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee¹⁾ gebracht. Nach einiger Zeit stellt sich der Quecksilberfaden an einer bestimmten Stelle ein, welche durch eine Marke gekennzeichnet wird. Hierauf setzt man die Röhre den Dämpfen siedenden Wassers bei 760 mm Barometerdruck aus. Derjenige Punkt, bei welchem sich die Quecksilbersäule constant einstellt, wird als Siedepunkt des Wassers gleichfalls markirt. Diese beiden, eben festgestellten Punkte heissen die Fundamentalpunkte, der zwischen ihnen liegende Raum der Fundamentalabstand. Bei den Celsius'schen Thermometern wird der Punkt, bei dem sich die Quecksilbersäule in schmelzendem Schnee einstellt, mit 0 bezeichnet und der Fundamentalabstand in 100 gleiche Theile oder Grade eingetheilt, so dass der Siedepunkt des Wassers bei 100° C. liegt. Für Temperaturen unterhalb 0° gelten die nämlichen Grade als Einheit und man pflegt die oberhalb 0° liegenden Grade als Wärme- oder +Grade, die unterhalb 0° liegenden aber als Kälte- oder —Grade zu bezeichnen. Die Celsius'sche Eintheilung ist namentlich in Frankreich gebräuchlich, sie bürgert sich aber auch in Deutschland immer mehr ein. Wissenschaftlichen Angaben liegt, wenn etwas anderes nicht ausdrücklich angegeben ist, stets die Celsius'sche Eintheilung zu Grunde. — Ganz bestimmt ist dies der Fall, wenn den Zahlen der Buchstabe C. beigefügt ist.

2. Thermometer nach Réaumur. Die Fundamentalpunkte sind die gleichen wie bei dem vorigen. Der Fundamentalabstand jedoch ist in 80 gleiche Theile eingetheilt, so dass der Siedepunkt des Wassers bei 80° R. liegt. Für Temperaturen unter 0° gelten die nämlichen Grade als Einheit. Zur Kennzeichnung der

¹⁾ Die Temperatur, bei welcher Schnee oder Eis schmelzen, ist constant. Das Erstarren bzw. Gefrieren des Wassers kann unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen (s. Aggregatzustände). Es ist daher wichtig, für diese Bestimmung schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee zu verwenden.

Angaben nach dieser Scala wird den Zahlen der Buchstabe R. zugefügt. — Diese Thermometer sind namentlich in Deutschland verbreitet.

3. Thermometer nach Fahrenheit. Bei diesen wird der Nullpunkt nicht durch die Temperatur schmelzenden Eises, sondern durch eine, eine bestimmte Kälte erzeugende Mischung von Schnee und Salmiak festgestellt. Den Punkt, bei welchem sich das Quecksilber in einer solchen Mischung einstellt, markirte Fahrenheit als Nullpunkt. Als zweiten Fundamentalpunkt wählte auch er den Siedepunkt des Wassers und theilte den Fundamentalabstand in 212 gleiche Theile oder Grade. Dass Temperaturangaben die Fahrenheit'sche Scala zu Grunde liegt, wird durch Beisetzung des Buchstabens F. ausgedrückt. Diese Thermometer sind besonders in England im Gebrauch. Sie haben den Vorzug, dass bei ihnen innerhalb mittlerer Temperaturen die Unterscheidung von Wärme- und Kältegraden fortfällt; dagegen muss ihnen der Vorwurf gemacht werden, dass die Eintheilung ihrer Scala eine durchaus willkürliche ist.



Thermometerreduktionen. Ein Blick auf die nebenstehenden Scalen zeigt uns, dass die Thermometer von Celsius und Réaumur zu einander in einem ziemlich einfachen Verhältnisse stehen. Die Fundamentalpunkte sind die gleichen, die Eintheilung des Fundamentalabstandes dagegen erfolgt bei C. in 100 Th., bei R. in 80 Th. Es sind also $100^{\circ} \text{ C.} = 80^{\circ} \text{ R.}$ oder $10^{\circ} \text{ C.} = 8^{\circ} \text{ R.}$ Es verhalten sich also kurz gesagt Celsius'sche Grade zu Réaumur'schen wie 5 : 4. — Wollen wir also Grade nach Celsius in Grade nach Réaumur umwandeln, so müssen wir von den Graden nach C. den fünften Theil abziehen. So sind z. B. $20^{\circ} \text{ C.} = 16^{\circ} \text{ R.}$ oder $30^{\circ} \text{ C.} = 24^{\circ} \text{ R.}$ Umgekehrt müssen wir, um Réaumur'sche Grade in Celsius'sche umzurechnen, den ersteren den vierten Theil zuzählen. So sind z. B. $12^{\circ} \text{ R.} = 15^{\circ} \text{ C.}$ oder $40^{\circ} \text{ R.} = 50^{\circ} \text{ C.}$

Erheblich complicirter ist die Reduction der Fahrenheit'schen Grade in solche nach Celsius oder Réaumur und umgekehrt. Das obige Schema zeigt uns, dass der Schmelzpunkt des Eises — also der Nullpunkt der Celsius'schen und Réaumur'schen Thermometer — bei 32° F. liegt. Da nun die ganze Scala in 212 Grade eingetheilt ist, so liegen zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers $212 - 32$, also 180° F. Es verhalten sich demnach Grade nach Fahrenheit zu Graden nach Celsius oder Réaumur in ihrer räumlichen Ausdehnung wie 18 : 10 bzw. 18 : 8.

Gesetzt wir hätten $+ 24^{\circ} \text{ C.}$ in Fahrenheit umzurechnen, so verfahren wir folgendermassen:

$$10 : 18 = 24 : x \quad x = 43,2.$$

Dieser gefundenen Zahl aber müssen wir noch die unterhalb des Schmelzpunktes des Eises liegenden 32° F. hinzuzählen: $43,2 + 32 = 75,2 \text{ F.}$ Es sind also $24^{\circ} \text{ C.} = 75,2^{\circ} \text{ F.}$

Wollen wir umgekehrt Grade nach F. in Grade nach C. oder R. umrechnen, so müssen wir bei allen über 32 liegenden Graden F. erst 32 abziehen und dann die Reduction ausführen. Wie viel Grade nach R. sind 122° F.?

$$122 - 32 = 90 \quad 18 : 8 = 90 : x \quad x = 40^\circ \text{ R.}$$

Bei Reduction von Graden nach Celsius oder Réaumur, die unterhalb 0° liegen, in Grade nach Fahrenheit findet natürlich eine Addition von 32 statt, ebenso kann auch bei Graden nach Fahrenheit, die weniger als 32 betragen, die Zahl 32 nicht abgezogen werden. In diesen Fällen tritt eben die Reduction nach den einfachen räumlichen Verhältnissen 18 : 10 bzw. 18 : 8 ein.

Da das Quecksilber bei -40° C. erstarrt und bei $+360^\circ \text{ C.}$ siedet, so lassen sich Temperaturen unterhalb -30° C. und oberhalb $+300^\circ \text{ C.}$ mit Quecksilberthermometern nicht mehr genau messen. In unseren Gegenden kommen so starke Kältegrade wohl kaum vor, es werden sich daher diese Thermometer für den täglichen Gebrauch als ausreichend erweisen. Für wissenschaftliche Arbeiten jedoch ist bisweilen die Messung niedrigerer Temperaturen erforderlich. Man benutzt dazu Thermometer, welche an Stelle des Quecksilbers gefärbten, wasserfreien Alkohol enthalten. Die durch die Kälte bewirkte Zusammenziehung und durch Wärmezufuhr wieder erfolgende Ausdehnung des Alkohols giebt einen genügenden Maassstab für die Temperaturmessung. Da der Alkohol bis jetzt überhaupt noch nicht in festem Zustande erhalten worden ist, so eignen sich diese Thermometer besonders zur Messung sehr niedriger Temperaturen.

Um höhere Temperaturen zu messen, bedient man sich für wissenschaftliche Zwecke der sog. Luftthermometer. Diese sind darauf basirt, dass sich die Luft bei den gegenwärtig beobachteten Temperaturen sehr regelmässig ausdehnt. Die Ausdehnung der Luft wird durch den Druck gemessen, den sie auf eine Quecksilbersäule ausübt. Für gröbere, namentlich practische Zwecke hat man sog. Pyrometer. Es sind das Cylinder aus Thon oder Platin, aus deren Volumveränderung man auf die betreffenden Hitzegrade einen durch practische Erfahrungen berechtigten Schluss ziehen kann. — Einen Anhalt für ungefähre Schätzungen giebt ausserdem die Farbe, die ein Körper bei höheren Temperaturen annimmt. Durch allmähliche Wärmezufuhr wird ein Körper rothglühend bis weissglühend und durchläuft mehrere Stadien, deren Temperaturen annähernd festgestellt sind. Dunkelrothglühend ist ein Körper zwischen 700 und 900° C., hellrothglühend zwischen 900 und 1200° C., weissglühend bei etwa 1500° C.

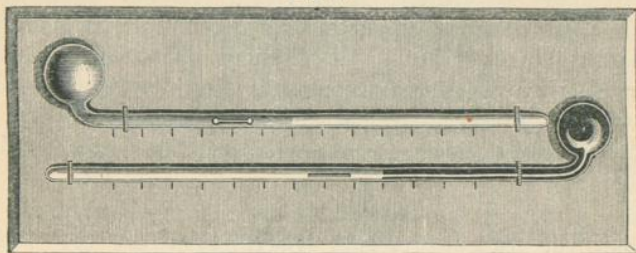
Maximal- und Minimalthermometer. Namentlich für meteorologische Beobachtungen ist es erwünscht, die höchste und niedrigste Temperatur, welche innerhalb eines beliebigen Zeitabschnittes stattfand, kennen zu lernen. Solche Thermometer, welche selbstthätig diese Auskunft geben, nennt man Maximal- und Minimalthermometer. — Zwei Thermometer sind horizontal

auf einem Brette befestigt, doch so, dass die Kugeln nach entgegengesetzten Richtungen liegen. Das eine Thermometer ist mit Quecksilber, das andere mit Weingeist gefüllt. Das erstere zeigt die höchste Temperatur (das Maximum) an, indem bei steigender Temperatur von dem Quecksilber ein feiner Stahlstift vorwärts geschoben wird, der, wenn das Quecksilber bei abnehmender Temperatur sich zusammenzieht, liegen bleibt. In dem Weingeistthermometer liegt ein Glaskörperchen, welches beim Zusammenziehen der Flüssigkeit, also bei Abnahme der Temperatur, mitgenommen wird, aber liegen bleibt, wenn die Flüssigkeit sich wieder ausdehnt. — Hat man die Ablesung gemacht, so werden durch sanftes Neigen des Brettes die beiden Körperchen wieder in ihre normale Lage zurückgebracht, und das Instrument ist zu weiterem Gebrauche fertig.

Benutzung der Thermometer. Wohl kein anderes, wissenschaftlichen Zwecken dienendes Instrument ist in gleicher Weise auch in nicht wissenschaftlichen Kreisen verbreitet, als gerade das Thermometer. Kein anderes dient wie dieses so mannigfachen practischen Zwecken. Und doch ist über die Methodik seiner Benutzung in manchen Kreisen so wenig bekannt.

Je nach dem Zwecke, welchem ein Thermometer dienen soll, richtet sich die äussere Ausstattung desselben. Zu chemischen Zwecken dienende besitzen meist eine schlanke cylindrische Form, die eine Einführung in Kolben etc. leicht

Fig. 53.



möglich macht. Solche, welche zur Messung heisser Flüssigkeiten — Badethermometer, Mischthermometer — dienen, sind in der Regel mit einer Holzfassung umkleidet. Zimmerthermometer sind meist in der Weise eingerichtet, dass die Thermometerröhre auf einem Brettchen befestigt ist, welches die Scala enthält.

Im practischen Leben wird das Thermometer wohl am häufigsten zur Messung der Lufttemperatur angewendet; aber gerade in dieser Beziehung ist sein Gebrauch ein vielfach unrichtiger. Meist begnügt sich der Beobachter damit, dem Instrument einen schattigen Platz anzuweisen, und glaubt dann, sein „Thermometer im Schatten“ zeige ihm nun die wirklich richtige Lufttemperatur an. Das ist ein Irrthum. Die directen Sonnenstrahlen sind gar nicht im Stande, die Luft direct zu erwärmen, sie gehen durch diese hindurch, ohne ihre Temperatur zu erhöhen. Gelangen sie jedoch auf den Erdboden, so werden sie von diesem aufgenommen, in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt und sind nun allerdings im Stande, die in der Nähe des Erdbodens befindlichen Luftschichten zu erwärmen. Und wie der Erdboden verhalten sich die meisten anderen festen Körper, z. B. Mauern, Pfähle etc. Es findet also die Erwärmung der Luft nicht durch die directen Sonnenstrahlen, sondern durch die vom Erdboden ausgestrahlte Wärme statt. Daraus ergibt sich, dass die Lufttemperatur unter günstig gewählten Versuchsbedingungen in der Sonne die gleiche sein muss als im Schatten. Will

man also die wirkliche Lufttemperatur erfahren, so hänge man sein Thermometer so auf, dass es von der Wärmestrahlung des Erdbodens und der Umgebung möglichst wenig beeinflusst wird. Man bringe es also nicht etwa in unmittelbarer Nähe eines Gebäudes an, z. B. am Fenster, sondern stelle es möglichst im Freien in einem hölzernen Gehäuse auf, welches der Luft nach allen Richtungen möglichsten Zutritt gewährt (Wettersäulen).

Behandlung der Thermometer. Sie sind vor plötzlichen Erschütterungen, namentlich vor zu plötzlichem Temperaturwechsel, sorgfältig zu schützen. Im Verlaufe der Zeit verändern sich auch die besten Thermometer in Folge einer Contraction des Glases, „sie gehen herauf“. Es müssen diese Instrumente daher ab und zu revidirt werden. Thermometer aus „Jenaer Normalglas“ (erkenntlich an einem eingeschmolzenen rothen Faden) zeigen diese Uebelstände nur in sehr geringem Maasse.

2. Barometer.

Toricelli's Versuch. Füllt man eine etwa 1 m lange, an einem Ende verschlossene Glasröhre ganz mit Quecksilber an und taucht dann das offene Ende, indem man die Oeffnung mit dem Finger verschliesst, in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß, so zeigt es sich, dass beim Entfernen des Fingers das Quecksilber aus der Röhre nicht vollkommen ausfließt, sondern an einem Punkte der Röhre stehen bleibt, der von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäße ungefähr 760 mm entfernt ist. Dieser Versuch war 1643 von *Toricelli*, einem Schüler *Galilei's*, angestellt worden und hat nach ihm den als Ueberschrift genannten Namen erhalten. Der über dem Quecksilber befindliche leere Raum heisst die *Toricelli'sche Leere* (*Vacuum Toricellianum*).

Schon *Toricelli* erläuterte den von ihm angestellten Versuch dahin, dass das Quecksilber durch den Druck der Luft im Gleichgewicht erhalten würde. Es gelang ihm jedoch nicht, seine Zeitgenossen von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, da *Galilei* für eine analoge Erscheinung, nämlich das Aufsteigen von Wasser in Saugpumpen, als Ursache den *horror vacui*, d. h. das Bestreben der Natur, leere Räume auszufüllen, angegeben hatte. Durch einen von *Pascal* 1648 angeregten Versuch wurde diese Frage dahin entschieden, dass in der That der Luftdruck das Aufsteigen des Quecksilbers verursache. *Pascal* veranlasste einen Verwandten, mit einem gefüllten *Toricelli'schen* Apparat den *Puy-de-Dôme* — einen 970 m hohen Berg in Frankreich — zu besteigen. Dabei ergab es sich, dass am Fusse des Berges das Quecksilber in der Röhre wohl den gewöhnlichen Stand zeigte, dass es aber immer mehr sank, je höher man sich vom Erdboden entfernte; beim Abstieg zu Thale fing es wieder an zu steigen und nahm in der Ebene wieder seinen ursprünglichen Stand ein. Durch diesen Versuch war auf das evidenteste bewiesen, dass das Quecksilber in der *Toricelli'schen* Röhre wirklich durch den Druck der umgebenden Luft im Gleichgewicht erhalten werde, und zugleich der Gedanke nahe gelegt, den Stand des Quecksilbers im *Toricelli'schen* Apparat zur Messung des Luftdruckes zu benutzen. Solche Apparate, welche zur Messung des Luftdruckes dienen, heissen *Barometer*, von βαρῶς (schwer) μετρέιν (messen), und, wenn sie Quecksilber enthalten, *Quecksilberbarometer*.

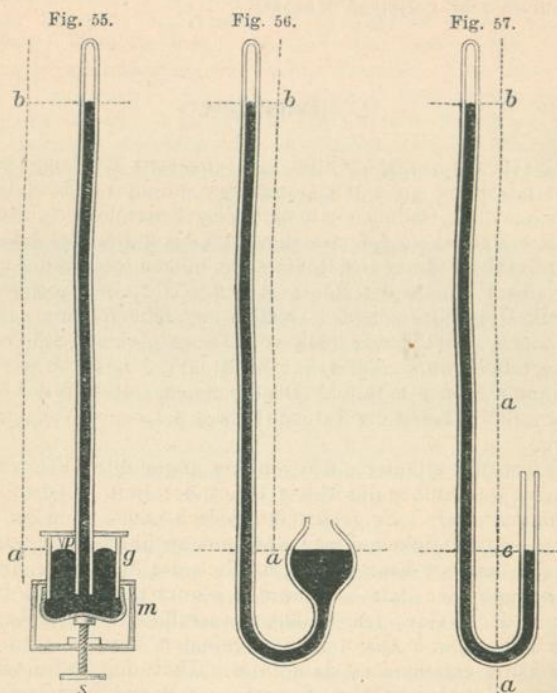
Fig. 54.



Quecksilberbarometer.

Sie sind sämmtlich nach dem Princip der Toricelli'schen Röhre construiert; nach ihren verschiedenen Formen unterscheidet man Gefässbarometer, Phiolenbarometer und Heberbarometer.

1. Gefässbarometer entsprechen vollkommen dem ursprünglichen Toricelli'schen Instrumente: eine etwa 800 mm lange, einseitig geschlossene Glasröhre wird mit Quecksilber gefüllt und mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht. Eine am Rohre angebrachte,



entweder in Zolle oder Millimeter getheilte Scala ermöglicht, den Stand des Quecksilbers abzulesen. Als Nullpunkt der Scala wird das mittlere Niveau des Quecksilbers in dem unteren Gefäss angenommen. — Dieses Instrument hat die Nachteile, dass es zu seiner Füllung sehr viel Quecksilber beansprucht, sowie dass, während der Nullpunkt ein für allemal festgestellt ist, das Niveau des unteren Gefässes sich verändert, je nachdem das Quecksilber in dem Rohre fällt oder steigt, so dass die Ablesungen ungenau werden. Dem letzteren Uebelstande hat man dadurch abgeholfen, dass man das Niveau des unteren Gefässes beweglich machte. In Fig. 55 steht die Barometerröhre in einem gläsernen Cylinder *g*, der unten durch

eine Lederüberbindung geschlossen ist und in den weiteren Messingcylinder *m* eingesetzt ist. Am Deckel des Glases ist eine Elfenbeinspitze *p* eingesetzt, welche den Nullpunkt markirt. Man hebt oder senkt mittels der Schraube *S* das in dem Ledersacke befindliche Quecksilber so lange, bis das Elfenbeinstäbchen *p* genau das Niveau des Quecksilbers berührt. Das Niveau des Quecksilbers in dem Gefässe steht dann genau am Nullpunkt der Barometerröhre und die Ablesung fällt correct aus.

2. **Phiolenbarometer.** Bei diesen ist das Gefäss durch eine seitlich angebrachte, birnenförmig erweiterte Kugel ersetzt. Diese Instrumente bedürfen zwar weniger Quecksilber wie die vorigen, sie haben mit diesen aber den Uebelstand gemein, dass die Ablesungen des veränderlichen Nullpunktes wegen nicht ganz genau ausfallen (Fig. 56).

3. **Heberbarometer.** Es besteht aus einer genau calibrierten Röhre, welche so gebogen ist, dass der eine Schenkel etwa 1 m lang, der andere aber stark verkürzt ist. Der längere Schenkel wird zugeschmolzen. Derselbe entspricht nach dem Füllen dem des Apparates mit Quecksilber der Toricellischen Röhre, der kürzere, nur zum Theil mit Quecksilber gefüllte Schenkel vertritt die Stelle des Gefässes (Fig. 57). — Dieses Instrument gestattet genaue Ablesungen; denn da die Röhre in beiden Schenkeln gleich weit ist, so steigt das Quecksilber in dem einen Schenkel stets um ebensoviel, als es in dem anderen Schenkel fällt. Das Ablesen wird vereinfacht, indem man die Scala entweder beweglich macht und dann jedesmal den Nullpunkt derselben auf das Niveau des Quecksilbers in dem kürzeren Schenkel einstellt, oder indem man beide Schenkel mit einer eingezätzten Theilung versieht. Des längeren Schenkels Theilung beginnt mit Null in der Höhe des Endes des kürzeren und läuft nach oben hin. Bei dem kürzeren Schenkel beginnt die Theilung von seiner oberen Oeffnung nach unten hin. Addirt man diejenigen Zahlen, bei denen sich das Quecksilber in beiden Schenkeln einstellt, so hat man den Barometerstand.

Die Brauchbarkeit eines Quecksilberbarometers hängt von verschiedenen Bedingungen ab:

1. Das geschlossene Rohr muss die nöthige Länge, fast 1 m, besitzen. Die Röhre darf nicht zu eng sein, damit das Quecksilber nicht capillarisch von den Glaswandungen in die Höhe gezogen wird.

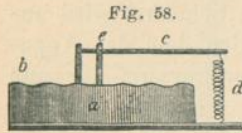
2. Der Raum über dem Quecksilber (die Toricelli'sche Leere) muss wirklich luftleer sein, damit das Steigen des Quecksilbers nicht durch eingeschlossene Luft beeinträchtigt wird. — Diese Bedingung ist schwer zu erfüllen, da die Luft der Glaswandung hartnäckig anhaftet und ausserdem das Quecksilber gleichfalls Luft absorbirt enthält. Man erreicht den gewünschten Zweck dadurch, dass man das Quecksilber in dem Rohr auskocht, bis alle Luft ausgetrieben ist.

3. Das zum Füllen benutzte Quecksilber muss chemisch rein sein. — Die Höhe der Barometersäule hängt von dem spec. Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit ab. — Enthält nun das verwendete Quecksilber erhebliche Mengen anderer Metalle, so ändert sich das spec. Gewicht desselben und damit die Höhe der Barometersäule.

4. Bei allen Ablesungen ist das Instrument in lothrechte Lage zu bringen; als Marke dient stets der höchste Punkt der convexen Quecksilberoberfläche.

Aneroïdbarometer.

Die Quecksilberbarometer sind, wo es sich um stationäre Verwendung handelt, vorzüglich brauchbare Instrumente. Will man sie aber für wissenschaftliche Untersuchungen bei sich führen, so ist ihr Transport ihrer leichten Zerbrechlichkeit wegen mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft. Es wurde daher die Erfindung metallener, wenig zerbrechlicher Barometer, der sog. Aneroïdbarometer (von α privat. und $\epsilon\rho\rho\omega$ gehe zu Grunde), mit Freuden begrüsst. Sie sind gegenwärtig namentlich in zwei Constructionen verbreitet.



Eine metallene Kapsel *a* ist mit einem elastischen, wellenförmig gestalteten Deckel *b* verschlossen und luftleer gemacht. Durch den Druck der äusseren Luft würde der Deckel in die Kapsel gedrückt werden; dies wird indess verhindert durch die Spirale *d*, welche mittels des Hebels *c*, welcher in *e* drehbar ist, den Kapseldeckel so weit hebt, dass er der äusseren Luft das Gleichgewicht hält. — Nimmt der äussere Luftdruck zu, so wird der elastische Deckel entsprechend in den luftleeren Raum hineingedrückt; nimmt der Luftdruck dagegen ab, so wird der Deckel durch die Spirale in die Höhe gehoben. Diese Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen und können an der beigelegten Scala gelesen werden.

Die Aneroïdbarometer oder Holosteriques sind sehr leicht transportabel und wenig zerbrechlich. Für den Zimmergebrauch werden sie in etwas grösserem Format, für den Reisegebrauch etwa in der Grösse von Taschenuhren angefertigt. Sie functioniren anfänglich recht gut, mit der Zeit aber vermindert sich die Elasticität der Metallgehäuse und der Spiralen, und die Angaben werden ungenau. Man muss daher solche Barometer von Zeit zu Zeit mit einem richtigen Quecksilberbarometer vergleichen.

Die Anwendung der Barometer geschieht durchweg auf Grund der Thatsache, dass sie den Druck der Luft anzeigen. Der letztere entspricht am Meeresspiegel einer Quecksilbersäule von durchschnittlich 760 mm Höhe und wird als normaler Barometerstand angenommen. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden die Resultate, falls das Gegentheil nicht ausdrücklich angegeben ist, stets auf diesen Barometerstand (760 mm) berechnet, ausserdem wird

derselbe in der Regel für die Temperatur von 0° reducirt, denn durch höhere Temperaturen erfährt das Quecksilber eine Ausdehnung, welche für wissenschaftliche Beobachtungen von der Barometerhöhe abzuziehen ist.

Von den vielen Anwendungen, welche das Barometer erfährt, wollen wir nur anführen die Höhenmessung (Hypsometrie) und die Wetterprognose.

1. Höhenmessung. Die Dichte der Luftschicht nimmt mit der Erhebung von der Erdoberfläche in fast proportionalem Verhältniss ab. Es beruht dies darauf, dass die Luft ein Körper ist, dass also die unteren Schichten unter dem Druck des gesammten Luftmantels, höher gelegene Schichten aber nur unter dem Druck eines Theiles des Luftmantels stehen. Ist man also im Stande, den Luftdruck zu bestimmen, so kann man aus diesem einen ziemlich genauen Schluss auf die Höhe eines Punktes ziehen. Nur ist es nothwendig, dass man, beispielsweise bei der Messung eines Berges, zu der nämlichen Zeit Barometerbeobachtungen im Thale anstellt, da ja der Luftdruck, wie wir gleich sehen werden, kein constanter ist, sondern stetig wechselt. Aus der Differenz der Barometerstände lässt sich die Höhe eines Punktes berechnen. Für diese Zwecke sind in recht practischer Weise kleine Aneroidbarometer construirt, deren Scala aus dem Barometerstande sofort die Ablesung der Höhe in Metern gestattet.

2. Wetterprognose. Neben dem Thermometer ist wohl das Barometer in seiner Eigenschaft als Wetterprophet das populärste wissenschaftliche Instrument.

Die Anwendung des Barometers zu diesem Zwecke beruht darauf, dass trockene Luft specifisch schwerer ist als Wasserdampf. Es wird daher der Druck der Luft auf die Quecksilbersäule um so grösser sein, je geringer der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist; umgekehrt wird der Luftdruck abnehmen, je mehr die Atmosphäre mit Wasserdämpfen gesättigt ist. Da nun Niederschläge in Form von Regen etc. um so sicherer zu erwarten sind, je mehr die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so giebt das Fallen oder Steigen des Barometers einen immerhin brauchbaren Anhalt für Beurtheilung des kommenden Wetters. Hierzu kommt noch der Umstand, dass durch den steigenden oder abnehmenden Luftdruck uns unter Umständen Feuchtigkeitsdifferenzen von hochgelegenen Luftschichten angezeigt werden können, von denen wir nach der Beurtheilung der unteren Luftschichten nichts wissen würden.

3. Waagen.

Alle irdischen Körper ziehen sich gegenseitig an; die Stärke der Anziehungskraft ist proportional der Masse der Körper, d. h. sie ist um so grösser, je grösser die Masse eines Körpers ist. In dieser Weise äussern alle Körper, welche auf der Erde sich befinden, Anziehungskräfte aufeinander. Dieselben aber sind verschwindend gering im Vergleich zu der Kraft, mit welcher die Erde in Folge ihrer grossen Masse alle irdischen Körper anzieht. Diese Kraft nennen wir die Anziehungskraft der Erde, Schwerkraft oder Gravitation. Wir denken sie uns im Mittelpunkte der Erde concentrirt und schliessen auf ihr Vorhandensein aus der Thatsache, dass alle Körper nach der Richtung des Erdcentrums hin angezogen werden. — Entfernen wir einen Körper von der Erdoberfläche, so zeigt er das Bestreben, wieder zu dieser zurückzukehren, „er fällt zu Boden“. Verhindern wir das Herabfallen dadurch, dass wir ihn aufhängen oder ihm eine genügend starke Unterlage geben, so wird dadurch die Anziehungskraft der Erde nicht aufgehoben; sie bleibt vielmehr bestehen und äussert sich durch den Druck bezw. Zug, den der am Fallen gehinderte Körper auf seine Unterlage bezw. sein Befestigungsmittel ausübt. —

Diesen Druck (oder Zug) nennen wir das (absolute) Gewicht eines Körpers. Dasselbe ist proportional der Masse der Körper, weil ja die Kraft, mit welcher Körper sich gegenseitig anziehen, proportional ihrer Masse ist.

Unter Waagen verstehen wir Instrumente, welche dazu dienen, das Gewicht oder die Schwere der Körper festzustellen, bzw. mit demjenigen bekannter Körper (der Gewichte) zu vergleichen. Da die für uns in Frage kommenden Waagen sämmtlich auf den Hebelgesetzen basiren, so sollen zunächst die wichtigsten der letzteren besprochen werden.

Unter einem physischen Hebel verstehen wir einen um einen Punkt drehbaren (gewöhnlich langgestreckten) Körper. Liegt der Drehpunkt an dem einen Ende des Hebels, so ist der Hebel einarmig; liegt er dagegen zwischen den beiden Enden, so ist der Hebel zweiarmig. Sind im letzten Falle beide Hebelarme gleich lang (Fig. 59), so ist der Hebel ein gleicharmiger, trifft dies nicht zu, so ist er ungleicharmig (Fig. 60).

Ein gleicharmiger Hebel ist im Gleichgewicht, wenn an beiden Enden gleiche Kräfte wirken, wenn also die Kraft $K =$ der Last L ist. — Ein ungleicharmiger Hebel dagegen ist im Gleichgewicht,

Fig. 59.

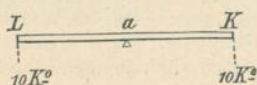
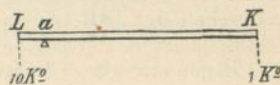


Fig. 60.



wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge der Hebelarme. In Fig. 60 ist die Last $L = 10$ kg; die Kraft K am längeren Hebelarme beträgt 1 kg. Der Hebel KL wird im Gleichgewicht sein, wenn aK 10mal länger ist als aL .

Die gebräuchlichsten Waagen sind Anwendungen des gleicharmigen Hebels. Der wichtigste Bestandtheil derselben ist der Waagebalken (Fig. 61), ein in besonderer Weise construirter gleicharmiger Hebel. — An demselben sind nachstehende Punkte und Theile zu unterscheiden: der Unterstützungspunkt h (das *Hypomochlium*), der Schwerpunkt s , die Aufhängepunkte a' und a'' und die Zunge z .

Ein richtig construirter Balken muss nachstehende Anforderungen erfüllen:

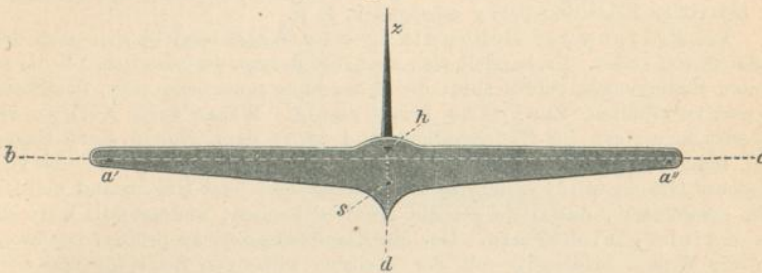
1. Der Unterstützungspunkt muss senkrecht etwas oberhalb des Schwerpunktes liegen. Fielen Schwerpunkt und Unterstützungspunkt zusammen (man denke an eine im Mittelpunkte drehbare kreisrunde Scheibe), so würde der Balken bei gleicher Belastung in jeder Lage im Gleichgewichte sein, er würde also nicht schwingen; bei der geringsten Belastungsdifferenz auf einer Seite würde er, ohne zu schwingen, sich stark neigen oder ganz

hinab sinken. — Läge jedoch der Unterstützungspunkt unterhalb des Schwerpunktes, so würde der Balken bei gleicher Belastung zwar im Gleichgewicht sein, bei der geringsten Belastungsdifferenz aber würde er überschnappen, d. h. er würde das Bestreben haben, seine obere Seite nach unten zu kehren. — Man findet den Schwerpunkt, indem man den Balken mit seiner flachen Seite auf einem spitzen Gegenstande balanciren lässt.

2. Die Entfernung vom Unterstützungspunkt zu den beiden Aufhängepunkten muss die gleiche sein, d. h. der Balken muss gleichschenkelig sein. Wäre dies nicht der Fall, so würde ein an dem kürzeren Arme wirkendes Gewicht einem gleichen, am längeren Arme wirkenden nicht das Gleichgewicht halten können.

3. Die Aufhängepunkte müssen mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene liegen, d. h. man muss sie durch eine gerade Linie verbinden können. Läge der Unter-

Fig. 61.



stützungspunkt unterhalb dieser Linie, so würde bei zunehmender Belastung Schwerpunkt und Unterstützungspunkt allmählig zusammenfallen. Der Balken würde dann bei gleicher Belastung nicht mehr schwingen und durch ein geringes Uebergewicht einen bedeutenden Ausschlag, ohne zu schwingen, zeigen. Läge umgekehrt der Unterstützungspunkt über dieser Linie, so würde bei zunehmender Belastung der Schwerpunkt immer tiefer sinken und die Waage dadurch unempfindlicher werden.

Schwerpunkt und Unterstützungspunkt dürfen also niemals zusammenfallen; der erstere muss senkrecht unter dem letzteren liegen. Je weiter nun diese beiden Punkte auseinander liegen, um so weniger empfindlich ist eine Waage; die Empfindlichkeit steigt, je mehr sich beide Punkte nähern. An besseren Waagen ist senkrecht ober- oder unterhalb des Schwerpunktes, z. B. in *d*, eine verstellbare Schraube angebracht. Durch Verstellen derselben kann der Schwerpunkt dem Unterstützungspunkt genähert oder von ihm entfernt und dadurch die Empfindlichkeit der Waage regulirt werden.

Auch das Material und die Bearbeitung des Balkens ist für sein Functioniren von Wichtigkeit. Der Balken darf nicht zu schwer sein, doch muss er genügende Festigkeit, dabei möglichst wenig Elasticität besitzen, damit die Aufhängepunkte mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene bleiben. Stahl oder Eisen benutzt man nur für ganz grobe Waagebalken; für bessere Sorten ist sorgfältig gehämmertes Messing ein vorzügliches Material; für die feinsten Waagebalken wird gegenwärtig das leichte, aber feste Aluminium verwendet. — Damit an dem Unterstützungspunkte und den Aufhängepunkten möglichst wenig Reibung vorhanden ist und die Gewichte auch wirklich an jenen Punkten wirken, giebt man diesen die Form dreikantiger Axen aus gehärtetem Stahl und lässt ihre Schneiden auf Pfannen von Stahl oder Achat spielen. — Bei den Säulenwaagen ruht der Balken auf einer feststehenden Stahl- oder Achatpfanne, bei den Handwaagen in der sog. Scheere.

Da die Empfindlichkeit einer Waage bei zunehmender Belastung, weil der Schwerpunkt sinkt, abnimmt und hierbei die Eigenschwere des Instrumentes gleichfalls in Frage kommt, so pflegt man für verschiedene Gewichtsmaxima verschiedene Waagen zu besitzen. Eine Notiz auf dem Balken giebt an, welche grösste Tragfähigkeit einer solchen Waage zugemuthet werden darf. Eine gut construirte Waage muss bei voller Belastung noch etwa $\frac{1}{10000}$ Th. der Maximalbelastung durch einen deutlichen Ausschlag anzeigen, d. h. eine 10 g-Waage muss bei Belastung mit 10 g auf beiden Seiten noch durch 0,001 g einen deutlichen Ausschlag zeigen. — Eine Waage mit 0,5 kg Tragkraft muss noch deutlich bei voller Belastung 0,05 g anzeigen u. s. w.

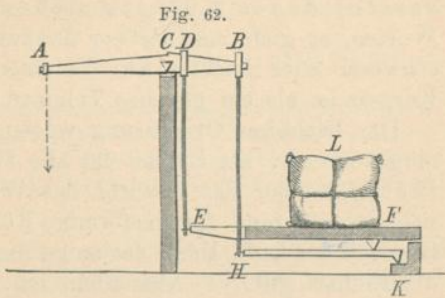
Die Prüfung und Behandlung einer Waage ergiebt sich nach dem Gesagten von selbst. Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, ob die genannten Bedingungen erfüllt sind; die Behandlung muss bezwecken, den Status praesens zu erhalten. Zur Prüfung bringt man die Waage durch Auflegen von Papierstückchen etc. ins Gleichgewicht und tarirt dann irgend einen Gegenstand, indem man kleine Schrote in ein Behältniss wirft, recht genau. Ist vollkommenes Gleichgewicht erzielt, so muss, wenn man jetzt Gegenstand und Gewicht auswechselt, das Gleichgewicht erhalten bleiben, anderenfalls wäre die Waage nicht gleicharmig. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, beschwert man die Waage beiderseits mit der höchsten zulässigen Belastung und sieht dann, welches geringste Gewicht im Stande ist, einen deutlichen Ausschlag hervorzubringen. Erfüllt die Waage diese Bedingungen und schwingt sie dabei ruhig und gleichmässig, so ist sie richtig construirte. — Um Waagen zu conserviren, muss man sie vor schädlichen (Säuredämpfen) und gewaltsamen (Stösse, zu grosse Belastung) Einflüssen möglichst schützen. Die Reinigung des Balkens beschränke sich auf ein Entfernen des Staubes mit einem Pinsel; die Schneiden und Pfannen werden mit Leder abgerieben. Um dieselben vor Rost zu schützen, darf man sie mit einer minimalen Menge Vaseline abreiben, doch sei man damit vorsichtig, denn ein wenig zu viel erzeugt Adhäsion zwischen Schneide und Pfanne und Adhäsion schädigt die Empfindlichkeit der Waage. Um Säulenwaagen vor unnützem Schwingen zu schützen, beschwert man sie einseitig, etwa mit den Tarirbechern, feinere Instrumente besitzen „Arretirungen“, d. h. Vorrichtungen, durch welche Balken und Schaalen so in der Schwebe gehalten werden, dass Pfannen und Schneiden sich nicht berühren. — Handwaagen werden am besten in der üblichen Weise aufgehängt.

Bevor man eine Wägung, namentlich mit Handwaagen, ausführt, überzeuge man sich von dem brauchbaren Zustande der Waage, denn gar häufig kommt es vor, dass die Haken der Handwaagen sich verschlingen; in diesem Falle wirkt das Gewicht nicht am Aufhängepunkt, die Wägung wird also falsch.

Decimalwaagen. Dieser Instrumente bedient man sich vortheilhaft zum Abwägen grösserer Lasten. Sie sind eine Combination

von Hebeln und basiren auf dem Gesetz, dass ein ungleicharmiger Hebel dann im Gleichgewicht ist, wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge der Hebelarme, d. h. ein dreimal längerer Hebelarm wird durch $\frac{1}{3}$ des am kürzeren Arme wirkenden Gewichtes im Gleichgewicht erhalten werden.

Die Decimalwaage besteht aus dem ungleicharmigen Hebel AB und der durch zwei einarmige Hebel EF und HK gebildeten Brücke. Der Hebelarm AC ist 10mal so lang wie das Stück CD . Eine in D wirkende Last würde also durch den zehnten Theil ihres Gewichtes, welches bei A angehängt wurde, im Gleichgewicht erhalten werden. Die Wägungen würden jedoch unbequem werden, wenn die Brücke nicht vorhanden wäre. Dieselbe ist so construirt, dass das Verhältniss der Entfernung von $CD : DB$ dasselbe ist wie $FK : HK$. Dadurch ergibt sich, dass eine auf der Brücke ruhende Last so wirkt, als wäre sie an D befestigt. — Nehmen wir an, die Entfernung CD wäre $\frac{1}{6}$ von CB , diejenige FK $\frac{1}{6}$ von HK und die Last L betrüge 60 kg, dann würden folgende Verhältnisse eintreten: die Last L (60 kg) wirkt auf den Hebel EF ; ihre Wirkung vertheilt sich dabei auf die Punkte E und F . Nehmen wir an, sie wirke auf E mit 30 kg und auf F gleichfalls mit 30 kg. Durch die Stange



DE erfolgt dann ein Zug an dem Punkte D von 30 kg. Die bei F wirkende Kraft von 30 kg vertheilt sich ihrerseits auf den Hebel HK und wird, da HK 6mal länger ist als FK , im Punkte H nur mit dem sechsten Theil von 30 kg, also mit 5 kg, wirken. Dieses Gewicht wirkt durch die Stange BH auf den Punkt B . Da aber CB 6mal länger ist als CD , so werden die bei B in Action tretenden 5 kg ebenso viel leisten, als ob bei D 30 kg vorhanden wären. Addirt man die bei D wirkenden Gewichte, so erhält man 60 kg, also die ursprüngliche Last. Dieser letzteren wird, weil der Hebelarm AC 10mal länger ist als CD , der zehnte Theil ihrer Eigenschwere, also 6 kg, bei A das Gleichgewicht halten.

Würde man den Hebelarm AC noch 10mal grösser construiren, also 100mal grösser als CD machen, so hätte man eine Centesimalwaage.

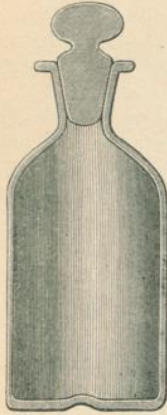
Die Brückenwaagen haben den Vorzug, dass es bei ihrer Benutzung gleichgültig ist, ob die Last auf der Mitte der Brücke ruht oder nicht, da, auch eine andere Vertheilung der Last vorausgesetzt, als wir oben angenommen hatten, das Resultat das gleiche bleibt. Sie gestatten ferner ein sehr sicheres Abwägen, da die Brücke bei jeder Belastung parallel bleibt.

Für pharmaceutischen Gebrauch sind nur mit dem Präcisionsstempel versehene Waagen zulässig.

4. Specifisches Gewicht.

Der Druck, welchen ein Körper auf seine Unterlage ausübt — und welcher, wie aus dem vorigen Thema hervorgeht, bedingt wird durch die Anziehungskraft der Erde — heisst sein Gewicht. Das absolute Gewicht giebt an, in welchem Verhältnisse der von einem Körper ausgeübte Druck steht zu demjenigen, welchen gegebene und von uns Gewichte genannte Körper verursachen. — Im Gegensatz hierzu stellt das specifische Gewicht fest, wie schwer ein Körper als Gattung (Species) und nicht als Individuum ist. Das specifische Gewicht ist das Gewicht der Volumeneinheit

Fig. 63.

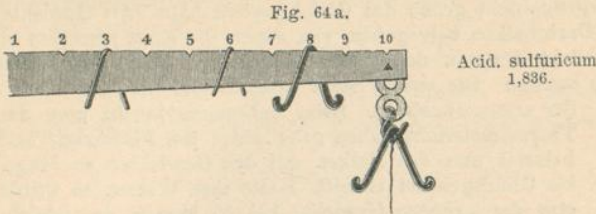


und giebt an, in welchem Verhältnisse die absoluten Gewichte gleicher Volumina von verschiedenen Körpern stehen. Mit anderen Worten, es giebt uns darüber Auskunft, wie oftmal schwerer oder leichter ein Volumen irgend eines Körpers ist als ein gleiches Volumen eines anderen. — Der leichteren Orientirung wegen ist man übereingekommen, als Einheit für alle flüssigen und festen Körper das Gewicht des Wassers anzunehmen, während für gasförmige Körper theils das Gewicht der Luft, theils dasjenige des Wasserstoffes als Einheit gilt. — Ausserdem ist hervorzuheben, dass bei wissenschaftlichen Angaben, falls nichts anderes bemerkt ist, stets das Gewicht eines Volumens Wasser von $+4^{\circ}$ C. als Einheit vorausgesetzt wird; die für die Praxis und namentlich für die Pharmacie geltenden Angaben dagegen sind fast durchweg auf Wasser von 15° C. Temperatur als Einheit bezogen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist die für uns wichtigste und kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Am besten ist es natürlich, wenn der in Frage kommende Körper die Vergleichstemperatur von 15° C. besitzt; für Fälle, in denen diese Voraussetzung nicht zutrifft, existiren für die gebräuchlichsten Substanzen Tabellen, welche über die specifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen Aufschluss geben.

1. Durch directe Wägung. Man benutzt hierzu Pycnometer genannte Gläschen, deren Volumeninhalt genau bekannt ist. Angenommen, man habe ein 100 g-Pycnometer, also ein Fläschchen, welches, bis unter den Stopfen angefüllt, genau 100 g Wasser von 15° C. fasst. Wollen wir mit diesem das spec. Gewicht von *Spiritus dilutus* oder *Chloroform* bestimmen, so verfahren wir folgendermassen: Das vollkommen trockene und Lufttemperatur besitzende

Gläschen wird tarirt, darauf mit der zu untersuchenden Flüssigkeit erst ausgespült und dann bis unter den Stopfen — und zwar so, dass keine Luftblase sich bildet — angefüllt. Man wischt nun sorgfältig etwa übergeflossene Antheile ab und bestimmt nun das absolute Gewicht des Inhaltes. Dasselbe muss bei *Spiritus dilutus* 89,2—89,6, bei Chloroform 148,5—148,9 g betragen. Aus diesen Zahlen, welche das absolute Gewicht der zu untersuchenden Substanzen reprä-



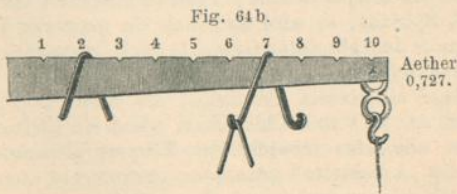
sentiren, erhalten wir durch Division ¹⁾ mit dem absoluten Gewichte des gleichen Volumens Wasser (100 g) die betreffenden specificischen Gewichte.

$$\frac{89,2}{100} = 0,892 \quad \frac{89,6}{100} = 0,896 \text{ für Spiritus dilutus.}$$

$$\frac{148,5}{100} = 1,485 \quad \frac{148,9}{100} = 1,489 \text{ für Chloroform.}$$

Es ist selbstverständlich gleichgültig, welchen Inhalt das Fläschchen hat, in der Praxis aber empfehlen sich Gläser, deren Inhalt möglichst einfachen Zahlen entspricht, also 100, 50 etc. g-Gläser. Vortheilhaft ist es ferner, ein für allemal das Gewicht des Gläschens auf diesem mit einem Diamanten ganz fein zu notiren.

2. Durch Instrumente, welche auf dem *Archimedes'schen* Princip beruhen. Die Beobachtungen, welche dieser Naturforscher und Philosoph über das specificische Gewicht gemacht hatte, werden in dem Satze zusammengefasst, dass ein Körper in einer Flüssigkeit so viel an Gewicht verliert, als das Gewicht des von ihm

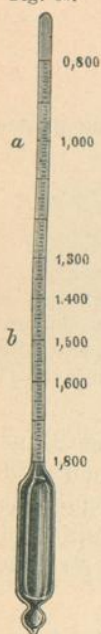


verdrängten Volumens der betreffenden Flüssigkeit beträgt. Angenommen, wir hätten einen genau 100 g wiegenden und 100 ccm Wasser verdrängenden Cylinder, so würde dieser, in Wasser gebracht, gar nichts wiegen; in Spiritus gebracht, würde er, da 100 ccm desselben 83 g wiegen, diese 83 g seines Gewichtes verlieren und nur 17 g wiegen u. s. w.

¹⁾ Jede Division ist ein Vergleich zweier Grössen.

a) Die hydrostatische Waage. Obgleich sich jede gut ziehende Balkenwaage für Bestimmung des spec. Gewichtes einrichten lässt, so ist doch das von Mohr angegebene Instrument, die Mohr'sche Waage, hierfür ganz besonders im Gebrauch. — Die Mohr'sche Waage hat einen gleicharmigen Balken, dessen einer Arm von dem Drehpunkt bis zum Aufhängepunkt in 10 gleiche Theile getheilt ist. Der Aufhängepunkt dieses Armes trägt an einem Platindraht ein Thermometerkörperchen, welchem ein am ungetheilten Arme angebrachtes Gegengewicht genau das Gleichgewicht hält. Als Gewichte sind dem Instrument Drahtbalken beigegeben, von denen die einen genau so viel wiegen, als das Gewicht des von dem Thermometerkörperchen verdrängten Wassers (bei 15° C.) beträgt. Die zweite Sorte Gewichte ist $\frac{1}{10}$, die dritte Sorte $\frac{1}{100}$

Fig. 65.



der ersten Gewichte. Beim Gebrauche taucht man das Thermometerkörperchen ganz unter die Flüssigkeit und belastet nun den Balken mit den Gewichten so lange, bis Gleichgewicht eintritt. Hatte man Wasser, so würde eins der grössten Gewichte bei 10 gerade das Gleichgewicht herstellen, es zeigt also hier das spec. Gew. 1,00 an. Schiebt man dasselbe Gewicht auf Einschnitt 9, so wiegt es hier nur $\frac{9}{10}$ so schwer, bei 8 nur $\frac{8}{10}$ so schwer; die ersten Decimalen werden also durch die grossen Gewichte angezeigt, sofern diese innerhalb der Einschnitte 1 und 10 ruhen. Die zweite Gewichtsgrösse zeigt die zweiten Decimalen, die dritte Gewichtsgrösse die dritten an.

Es würde also bei Bestimmung des spec. Gewichtes der Schwefelsäure und des Aethers die Vertheilung der Gewichte durch die beigegebenen Zeichnungen erläutert sein. Fallen zufällig zwei Gewichte auf denselben Einschnitt, so hängt man das kleinere, wie in Fig. 64 b angegeben, an den Haken des grösseren.

b) Durch Aräometer. Bringt man einen Gegenstand in Wasser, so wird er, falls er leichter ist als die von ihm verdrängte Wassermenge, schwimmen, d. h. er wird nur bis zu einem gewissen Punkte in das Wasser eintauchen, so weit nämlich, bis die verdrängte Wassermenge gleich seinem absoluten Gewicht ist. Bringt man denselben Körper in eine leichtere Flüssigkeit als Wasser,

z. B. Spiritus, so wird natürlich ein grösseres Volumen derselben

als vorher vom Wasser dem absoluten Gewichte des Körpers gleich sein, der Körper wird also in Spiritus tiefer einsinken als in Wasser. Umgekehrt wird der nämliche Gegenstand in einer schwereren Flüssigkeit als Wasser, z. B. in Chloroform, weniger tief einsinken, weil vom Chloroform schon ein geringeres Volumen als vom Wasser dem absoluten Gewicht des Körpers gleichkommt. Auf diese Thatsachen sind die „Aräometer“ genannten Instrumente construiert. Dieselben sind cylindrische Glaskörper, welche an ihrem Ende, um ihnen unter allen Umständen senkrechte Lage zu sichern, durch Quecksilber oder Bleischrote stark beschwert sind; nach oben hin verjüngen sie sich zu einer an allen Theilen gleichweiten Spindel, welche die Scala enthält. — Nehmen wir an, ein ganz einfaches Aräometer sänke in Wasser von 15° C. bis zur Marke *a* ein, in einer von uns hergestellten Probenflüssigkeit von 1,5 spec. Gewicht bis zum Punkte *b*, so würden wir den Raum zwischen *a* und *b* in fünf gleiche Theile theilen und auf diese Weise die ersten Decimalen bestimmen können. Die gleiche Theilung könnten wir nach oben hin vornehmen und unter Umständen noch die zweiten Decimalen feststellen, indem wir die einzelnen Zwischenräume nochmals in $\frac{1}{10}$ -Theile theilten. — Dies würde aber nur dann genau auszuführen sein, wenn

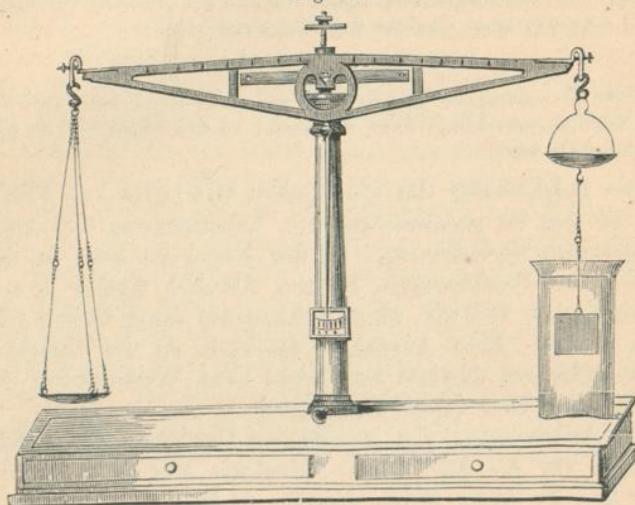
Fig. 66.



die Zwischenräume gross genug sind, und dies hängt wieder damit zusammen, dass die Spindel dünn genug ist. Auf diese Weise würden wir genöthigt sein, mit sehr zerbrechlichen und langen Apparaten zu arbeiten. Man benutzt daher in der Praxis verschiedene kleinere Instrumente, welche das spec. Gewicht nur innerhalb gewisser Grenzen anzeigen, und spricht also von Aräometern für leichtere und schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Eine besondere Art von Aräometern sind die Alkoholometer. Dieselben tragen an Stelle der gewöhnlichen, auf Wasser bezogenen Scala eine solche, welche bei *b* sofort den Procentgehalt des Alkohols abzulesen gestattet. Diese Alkoholometer enthalten in ihrem weiteren Theil *a* in der Regel auch noch ein Thermometer. Generell

Fig. 67.



heissen alle Aräometer, welche in ihrem Bauche Thermometer eingeschmolzen enthalten, „Thermoaräometer“. (Fig. 66.)

Bei dem Gebrauche der Aräometer ist von Wichtigkeit, dass man sie nicht in zu enge Cylinder einsenkt, damit sie im Schwimmen nicht von der Adhäsion der Glaswandungen beeinflusst werden; dass sie niemals eine Gefässwandung berühren dürfen, versteht sich hieraus von selbst. Beim Ablesen verfährt man am besten so, dass man den Cylinder vollkommen vollgiesst und die Ablesung alsdann mit Hilfe eines hinter die Spindel gehaltenen Stückes Spiegelglas vornimmt.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes fester Körper geschieht durch die hydrostatische Waage (Fig. 67).

Derselben ist zu diesem Zwecke eine kleinere mit einem Haken versehene Waagschale beigegeben, in welchen ein Metall(Platin)draht eingehängt werden kann. Angenommen, man wolle das spec. Gewicht des Bleies bestimmen, so verfähre man dazu folgendermassen: Man bestimmt zunächst auf

einer möglichst empfindlichen Waage das absolute Gewicht eines Stückes Blei; dasselbe soll in unserem Falle = 50 g sein. Hierauf biegt man einen dünnen Platindraht so, dass er unten eine Schlinge bildet, in die man das zu untersuchende Bleistück einklemmen kann, oben aber eine kleine Oese besitzt. Diesen Draht hängt man mit der Oese an den Haken der kleinen Waagschale an, bringt sein unteres Ende bis zu einem bestimmten Punkte in ein Becherglas mit destillirtem Wasser von 15° C. und setzt die Waage ins Gleichgewicht. Hierauf klemmt man das Bleistück in die Drahtschlinge und sucht nun das Gleichgewicht herzustellen. Es würden hierzu 45,62 g nöthig sein. Diese Differenz rührt daher, dass das Bleistück im Wasser so viel von seinem Gewichte verliert, als das von ihm verdrängte Volumen Wasser wiegt. Das Gewicht dieses Volumens findet man durch Subtraction der beiden erhaltenen Zahlen $50 - 45,62 = 4,38$. Es beträgt 4,38 g. Diese Zahl also repräsentirt das Gewicht des dem Bleistück entsprechenden Volumens Wasser. Dividirt (vergleicht) man das Gewicht des Bleies mit dem des gleichen Volumens Wasser, so erhält man das spec. Gewicht des Bleies mit 11,4:

$$50,0 : 4,38 = 11,4.$$

Diese Bestimmungen können auch mit jeder Hand- oder Tarirwaage ausgeführt werden; man hängt dann den Draht an den Bügel oder an eine Schnur der Waagschale an.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten gehört zu den im pharmaceutischen Laboratorium sich regelmässig wiederholenden Operationen. In der Regel ist man in der Lage, namentlich bei Salzlösungen, Säuren, Alkohol, Aether u. s. w., aus dem specifischen Gewicht einen Schluss auf deren Gehalt oder Reinheit zu ziehen. Eine Ausnahme macht u. A. die Essigsäure, aus deren specifischem Gewicht man nicht ohne Weiteres auf ihren Gehalt schliessen kann (siehe Essigsäure).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper ist namentlich für die Mineralogie, Geologie und Metallindustrie von Bedeutung. So kann durch dieselbe z. B. festgestellt werden, ob Münzen, Schmucksachen u. s. w. echt oder Falsificate sind, da die Edelmetalle, namentlich Gold und Platin, durch ihre hohen specifischen Gewichte von den unedlen charakteristisch sich unterscheiden.

Bestimmungen des specifischen Gewichtes gasförmiger Körper sind Operationen, welche im pharmaceutischen Laboratorium kaum ausgeführt werden.

5. Freier Fall der Körper.

Wenn wir einem Körper seine Unterlage entziehen, so fällt er zu Boden. Das ist eine Beobachtung, welche wir täglich machen und die uns daher ohne Weiteres einleuchtet. Fragen wir uns nun, aus welchen Ursachen das Herabfallen geschieht, so müssen wir uns in Erinnerung bringen, was in einem der letzten Aufsätze gesagt wurde (S. 575), nämlich dass alle Körper aufeinander Anziehungskräfte ausüben, dass aber bei allen irdischen Dingen die Anziehungs-

kraft, welche sie aufeinander äussern, verschwindend gering ist im Vergleich zu der Kraft, mit welcher sie sämmtlich von der Erde angezogen werden. Diese Anziehungskraft der Erde, auch Schwerkraft, Gravitation, genannt, ist die Ursache des Falles. Wir denken uns die Schwerkraft im Centrum der Erde concentrirt, also von dort aus mit der grössten Energie wirkend, und können nunmehr den Fall als eine Anziehung aller irdischen Körper nach dem Erdcentrum hin definiren. Da in Hinsicht auf die grosse Masse der Erde alle irdischen Dinge gleich unendlich klein sind, da ferner die Anziehungskraft der Erde sich auf jedes einzelne Körpertheilchen in gleicher Weise äussert wie auf die aus solchen zusammengesetzten Körper, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass alle irdischen Körper mit der gleichen Stärke nach dem Erdcentrum angezogen werden, dass sie, mit anderen Worten, gleich schnell zu Boden fallen werden. Mit dieser Voraussetzung aber stehen unsere practischen Wahrnehmungen in directem Widerspruche. Lassen wir z. B. ein Geldstück und ein Stück Papier aus gleicher Höhe und zu gleicher Zeit zu Boden fallen, so können wir beobachten, dass die Geldmünze sehr viel früher als das Papierstück den Erdboden erreicht. Die Ursache für diesen scheinbaren Widerspruch ist darin zu suchen, dass dem Fallen der Körper durch die Luft ein Widerstand entgegengesetzt wird. Diesen werden dichtere, d. h. specifisch schwerere Körper leichter überwinden als weniger dichte, d. h. specifisch leichtere. Dass dem in der That so ist, davon können wir uns sehr leicht überzeugen, wenn wir den Widerstand der Luft beseitigen, d. h. wenn wir das Fallen im luftleeren Raum vor sich gehen lassen. Wir machen dann die interessante Beobachtung, dass alle Körper, also z. B. auch ein Geldstück und eine Vogelfeder, gleich schnell zu Boden fallen.

Wie schon eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, denken wir uns die Schwerkraft im Mittelpunkt der Erde concentrirt. Sie wirkt also dort am energischsten; je weiter ein Körper vom Mittelpunkt der Erde entfernt ist, desto weniger stark wirkt die Anziehungskraft der Erde auf ihn ein. Die Anziehungskraft der Erde nimmt ab im Quadrat der Entfernung. Ist z. B. die Anziehungskraft im Bereich einer Meile = 1, so wird sie in der Entfernung von 3 Meilen nur noch $\frac{1}{9}$ so stark wirken. — Dass sich das in der That so verhält, ersieht man daraus, dass wir schon auf hohen Bergen eine Verminderung der Schwerkraft beobachten können, dass ferner die Schwerkraft an den beiden Polen der Erde stärker wirkt als am Aequator. Der letztere Umstand erklärt sich aus der Form der Erde. Diese ist bekanntlich eine an den Polen abgeplattete Kugel. Die Abplattung beträgt nach Bessel $\frac{1}{299}$, d. h. der kleinste Durchmesser (zwischen den beiden Polen) ist um $\frac{1}{299}$ kleiner als der grösste, die Aequatoriallinie verbindende. Es ergiebt sich hieraus,

dass die Erdoberfläche am Aequator weiter entfernt ist vom Erdcentrum als an den beiden Polen. Hieraus wird sich nach dem vorher Gesagten ohne Weiteres der Schluss ziehen lassen, dass die Schwerkraft auf die am Aequator befindlichen Körper der grösseren Entfernung vom Mittelpunkt der Erde wegen in schwächerem Maasse einwirken wird als auf die an den beiden Polen befindlichen. Die Richtigkeit dieses Schlusses ist experimentell bewiesen worden; es wurde festgestellt, dass am Aequator das absolute Gewicht der nämlichen Körper ein geringeres ist als an den Polen; ein und dasselbe Pendel macht am Aequator weniger Schwingungen als an den Polen, die Fallgeschwindigkeit der Körper am Aequator ist geringer wie diejenige an den Polen. Die Fallbewegung und -geschwindigkeit ist seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, durch welche festgestellt wurde, dass die Fallbewegung eine gleichförmig beschleunigte sei, d. h. dass die Geschwindigkeit mit der Dauer der Fallzeit wachse.

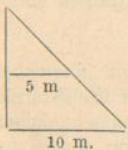
Um dieses Gesetz dem Verständniss näher zu bringen, müssen wir ein triviales Gleichniss wählen. — Wenn wir einer Schaukel einen Stoss versetzen, so wird sie aus ihrer Gleichgewichtslage herausgebracht, sie entfernt sich von uns, kehrt in Folge der Schwerkraft wieder in ihre senkrechte Lage zurück, schwingt aber, dem Gesetze der Trägheit folgend, in der Richtung auf uns zu weiter. Sie schwingt also nach dem ersten Stosse, wie Jedermann bekannt ist, mit einer gewissen Kraft hin und her. Ertheilen wir derselben einen zweiten, dritten u. s. w. Stoss, so gelingt es, die Schaukel zu einer Höhe zu schwingen, wie wir sie durch einen einzigen Stoss niemals erreichen würden. Woher kommt das? — Durch den ersten Stoss schwingt die Schaukel mit einer gewissen Kraft hin und her. — Sie würde diese Kraft behalten, wenn dieselbe nicht durch die entstehende Reibung allmählig verloren ginge. — Versetzen wir ihr nun einen zweiten Stoss, so addirt sich die Kraft, mit welcher derselbe ausgeführt wurde, zu derjenigen, welche die Schaukel schon hatte, die Bewegung wird also beschleunigt werden. Und jeder neue Stoss wird zu der vorhandenen Kraft wieder neue hinzufügen, die Bewegung wird durch jeden weiteren Stoss neue Beschleunigung erfahren. Aehnliche Verhältnisse gelten für den freien Fall der Körper.

Das Fallen der Körper wird durch die Anziehungskraft der Erde verursacht. Diese Kraft aber wirkt auch noch auf den bereits im Fallen begriffenen Körper ein; es addirt sich daher zu derjenigen Kraft, mit der der fallende Körper sich ursprünglich nach dem Erdcentrum hin bewegte, fortwährend neue Kraft hinzu, die Bewegung wird dadurch eine beschleunigte.

Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, dass ein fallender Körper unter den für uns zugänglichen Höhenverhältnissen in der ersten

Secunde einen Weg von etwa 5 m (genau 4,90 m) zurücklegt. Wir können daher sagen, die Schwerkraft der Erde wirkt so auf ihn ein, dass er in der Secunde 5 m zurücklegt. — Da nun die Fallgeschwindigkeit des Körpers zu Anfang des Fallens = 0 war, so muss der fallende Körper, wenn er in gleichförmig beschleunigter Weise in der Secunde 5 m durchlaufen hat, am Ende der ersten Secunde eine Fallgeschwindigkeit von 10 m pro Secunde besitzen¹⁾. Daran wolle man also festhalten: Ein fallender Körper hat am Ende der ersten Secunde eine Geschwindigkeit von 10 m, hat aber in der That nur einen Raum von 5 m durchlaufen. Könnte man nun am Ende der ersten Secunde die weitere Einwirkung der Schwerkraft auf ihn plötzlich aufheben, so würde der betreffende Körper, dem Gesetze der Trägheit folgend, mit einer Geschwindigkeit von 10 m per Secunde zu Boden fallen. Das können wir aber nicht, vielmehr wirkt die Schwerkraft auch in der zweiten Secunde auf den fallenden Körper in gleicher Weise wie in der ersten Secunde ein, d. h. sie ertheilt ihm eine weitere Endgeschwindigkeit von 10 m und nöthigt ihn, nochmals einen Weg von 5 m zu durchlaufen. Da der fallende Körper aber am Ende der ersten Secunde schon eine Endgeschwindigkeit von 10 m hatte, so wird er zu Ende der zweiten eine solche von 20 m haben müssen. Mit dieser Geschwindigkeit würde er zu Boden fallen, wenn die Schwerkraft zu wirken aufhörte; aber diese wirkt weiter auf ihn ein und vermehrt seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Secunde um weitere 10 m, seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Secunde ist daher = 30 m. In derselben Weise wirkt die Schwerkraft in allen weiter folgenden Secunden beschleunigend auf die Bewegung des fallenden Körpers ein, so dass die schon vorhandene Geschwindigkeit am Ende jeder folgenden Secunde sich um 10 m erhöht. Daraus ergibt sich das Gesetz: Die erlangte Endgeschwindigkeit eines Körpers ist proportional der Fallzeit. — Sie beträgt zu Ende der ersten Secunde 1×10 m, der zweiten 2×10 m, der dritten 3×10 m u. s. w.

Wollen wir die Fallräume bestimmen, welche ein Körper im Verlauf der einzelnen Secunden durchläuft, so müssen wir folgende Betrachtungen anstellen: Am Ende der erste Secunde durchläuft der fallende Körper 5 m, er besitzt aber eine Endgeschwindigkeit von 10 m; er würde also, wenn die Schwerkraft plötzlich zu wirken aufhörte, in der zweiten Secunde 10 m zurücklegen. Die Schwerkraft aber nöthigt ihn, auch in der zweiten Secunde nochmals 5 m, zusammen also 15 m zurückzulegen. Addirt man den in der zweiten Secunde zurückgelegten Raum (15 m) zu dem in der ersten Secunde zurückgelegten (5 m), so ergibt sich daraus, dass der fallende Körper zu Ende der zweiten Secunde einen Fallraum von 20 m zurückgelegt hat. — Am Ende der zweiten Secunde aber besitzt der fallende Körper eine Endgeschwindigkeit von 20 m per Secunde. Diesen Raum würde er im Verlaufe der dritten Secunde zurücklegen, wenn ihn die Schwerkraft nicht wiederum veranlasste, 5 m mehr zu durchlaufen. Er durchläuft daher in der dritten Secunde 25 m. Zählen wir hierzu den am Ende der zweiten Secunde zurückgelegten Weg von 20 m, so sehen wir, dass der Fallraum eines Körpers am Ende der dritten Secunde 45 m beträgt. — Stellen wir nun für jede folgende Secunde die gleiche Rechnung an, so kommen wir zu dem Resultat, dass wir den Fallraum jeder folgenden Anzahl von Secunden finden, wenn wir in Betracht ziehen bzw. addiren 1. den Fallraum, den ein Körper unter dem Einfluss der Schwerkraft überhaupt



¹⁾ Um dies zu verstehen, construirt man sich ein Rechteck mit 10 m Grundfläche. Dieses stellt den Fallraum der ersten Secunde dar. Zu Anfang des Falles war die Geschwindigkeit = 0, zu Ende der ersten Secunde betrug die Fallgeschwindigkeit = 10 m, mithin ist der in der ersten Secunde zurückgelegte Fallraum oder die mittlere Geschwindigkeit = 5 Meter.

in einer Secunde zurücklegt (5 m), 2. die Endgeschwindigkeit der vorhergehenden Secunde, 3. den bereits zurückgelegten Weg. Es werden sich z. B. für die ersten sechs Secunden nachfolgende Resultate ergeben:

Fallzeiten	1	2	3	4	5	6 Secunden.
1. Fallraum für je eine Secunde	5	5	5	5	5	5 m
2. Erlangte Endgeschwindigkeiten	0	10	20	30	40	50 „
3. Bereits zurückgelegter Weg	0	5	20	45	80	125 „
Fallräume	5	20	45	80	125	180 m

Betrachten wir die so erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, dass sie sich untereinander verhalten wie $1 : 4 : 9 : 16 : 25 : 36$ oder wie $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : 5^2 : 6^2$.

Daraus ergibt sich das Gesetz: Die Fallräume verhalten sich wie die Quadrate der Fallzeiten.

Die Fallgesetze haben ihre experimentelle Bestätigung durch die *Atwood'sche* Fallmaschine gefunden.

6. Elektrizität.

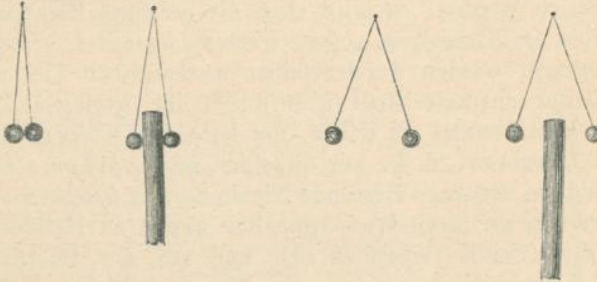
Schon im Alterthume war es bekannt, dass gewisse Körper durch Reibung die Eigenschaft erlangten, andere, leicht bewegliche Körper, z. B. Federn, Papierstückchen etc., anzuziehen. Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden am Bernstein gemacht; lange Zeit jedoch brachte man diese Erscheinung mit dem Magnetismus in Zusammenhang, bis um's Jahr 1600 *Gilbert* in seiner Schrift *de Magnete* bewies, dass Magnetismus und Elektrizität voneinander verschieden seien; er war es auch, welcher der von ihm als eigenthümlich erkannten Kraft den Namen Elektrizität (von *ἤλεκτρον* Bernstein) gab. Er zeigte ferner, dass dieselbe Eigenschaft, d. h. durch Reiben elektrisch zu werden, auch anderen Stoffen, z. B. Glas, Harz, Schwefel, zukomme. Später wurde von *O. von Guericke* festgestellt, dass leicht bewegliche Körperchen von Elektrizität nicht bloß angezogen, sondern auch abgestossen werden können. Durch diese Beobachtung wurde die Elektrizität sehr scharf von der Schwerkraft unterschieden, welcher wohl anziehende, nicht aber abstossende Eigenschaften zukommen. — Im weiteren Verlaufe wurde festgestellt, dass die durch Reiben von Glas erzeugte Elektrizität verschieden sei von der durch Reiben von Harz erzeugten. *Benjamin Franklin* gab später der Glaselektrizität das Zeichen +, der Harzelektrizität das Zeichen —, weil beide Elektrizitäten bei der Vereinigung 0 geben. — Von bedeutender Wichtigkeit war ferner die von *Steffen Gray* 1727 gemachte Entdeckung der Fortleitungsfähigkeit der Elektrizität.

Harz- und Glaselektrizität. Ein einfacher Versuch überzeugt uns sehr bald, dass es in der That zwei verschiedene Arten von Elektrizität giebt. — Hängen wir an dünnen Seidenfädchen zwei Hollundermarkkugeln auf und nähern ihnen eine geriebene Glasstange, so werden sie von dieser zu-

nächst angezogen, — sobald sie jedoch mit der Elektricität des Glases gesättigt sind, weichen sie nicht blos vor der Glasstange aus, sondern sie stossen sich nun auch gegenseitig ab (Fig. 68). Nähert man ihnen jetzt rasch eine geriebene Harzstange (Siegellack), so werden sie von dieser lebhaft angezogen. Theilt man ihnen durch Berührung mit der Harzstange von der Elektricität derselben mit, so fliehen sie wiederum vor der Harzstange und vor einander, werden aber nunmehr von einer geriebenen Glasstange wieder angezogen. — Daraus ziehen wir die Schlüsse, dass es 1. zwei verschiedene Arten von Elektricität giebt, nämlich Glaselektricität (positive oder +E.) und Harzelektricität (negative oder -E.), 2. dass gleichartige Elektricitäten sich abstossen, ungleichartige dagegen sich anziehen.

Im natürlichen Zustande besitzen alle Körper gleiche Mengen von jeder der beiden Elektricitäten. Es gehen ihnen daher elektrische Eigenschaften ab, weil die beiden vorhandenen Elektricitäten sich gegenseitig aufheben oder neutralisiren. Es haben nun aber verschiedene Körper eine verschiedene Vorliebe für eine der beiden Elektricitäten, so dass wir beim Zusammenreiben verschiedener Stoffe

Fig. 68.



unter Umständen in dem einen +E., in dem anderen -E. anhäufen. Ist dies der Fall, so tritt die Elektricität zur Anschauung, wir sagen, die betreffenden Körper sind elektrisch. In nachstehender Tabelle sind die gebräuchlichsten Stoffe nach ihrer Vorliebe für die eine oder andere Elektricität angeordnet.

- Schwefel	} Reibt man zwei der hier aufgeführten Stoffe mit ein- ander, so wird jedesmal der nach oben stehende -, der nach unten stehende + elektrisch.
Harze	
Metalle	
Seide	
Wolle	
Glas	
+ Pelz	

Reibt man also Schwefel mit Harz, so wird Schwefel -, Harz +elektrisch. Reibt man Harz und Metall, so wird Harz -, das Metall +elektrisch. Reibt man Harz und Pelz, so wird Harz -, Pelz aber +elektrisch. Am besten ist es für die Erregung von Elektricität, wenn die beiden miteinander zu reibenden Stoffe möglichst weit in dieser Aufstellung auseinanderstehen. — Man reibt

daher am besten Glas mit Metallen (Amalgamen) oder Harz mit Pelz.

Leitung der Elektricität. In Bezug auf die Fortleitung der Elektricität verhalten sich die verschiedenen Stoffe sehr verschieden. Je nachdem sie die Elektricität gut, mittelgut oder sehr wenig fortzuleiten vermögen, theilt man sie ein in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter.

Leiter.	Halbleiter.	Nichtleiter.
Alle Metalle,	Wasser	Harze, Schwefel,
Lösungen von Säuren,	trockenes Holz,	Seide, Haare,
„ „ Basen und Salzen.	Alkohol,	Glas, fette Oele,
	Aether,	trockene Luft,
	der thierische Körper.	trockene Gase.

Wegen ihrer vorzüglichen Leitungsfähigkeit werden die Metalle zu elektrischen Leitungen benutzt. Am besten leitet das Silber, fast ebenso gut das Kupfer. Auf der guten Leitungsfähigkeit der Metalle beruht auch die Thatsache, dass dieselben durch Reibung anscheinend nicht elektrisch werden; es wird eben die erzeugte Elektricität von den Metallen im Entstehen sofort wieder abgeleitet. Gut isolirte Metalle dagegen werden durch Reiben nachweisbar elektrisch. — Die Nichtleiter characterisiren sich durch ihr geringes Leitungsvermögen; man benutzt sie daher, um leitenden Körpern die Elektricität zu bewahren, d. h. um dieselben zu isoliren. Gase und Dämpfe sind im trocknen Zustande Nichtleiter, in feuchtem Zustande dagegen werden sie ihres Wassergehaltes wegen zu Halbleitern.

Die Elektricität verbreitet sich nur auf der Oberfläche der Körper, und zwar in einer unmessbar dünnen Schicht. — Hat man zwei an Grösse ganz gleiche Metallkugeln, von denen die eine massiv, die andere aber hohl ist, und lässt auf die eine derselben Elektricität überströmen, so wird, wenn man beide Kugeln miteinander berührt, genau die Hälfte der Elektricität an die vorher unelektrische Kugel abgegeben. — Auf einer Kugel verbreitet sich die Elektricität gleichmässig über die ganze Oberfläche. An anders geformten Flächen sammelt sich die Elektricität dort im höchsten Grade an, wo die stärkste Krümmung ist. Geht die letztere über ein gewisses Maass hinaus, so wird so viel Elektricität angehäuft, dass sie nicht mehr gehalten werden kann, sondern abfließt. Darauf ist zurückzuführen der Umstand, dass zum Aufspeichern von Elektricität stets möglichst kugelförmige Körper (Conductoren) benutzt werden, ferner die Thatsache, dass spitze Körper die Elektricität in kurzer Zeit verlieren.

Influenzerscheinungen. Wie schon bemerkt wurde, enthalten alle Körper im nicht elektrischen Zustande grosse Mengen beider (+ und -) Elektricitäten, die sich aber gegenseitig das Gleichgewicht halten. Bringen wir nun in die Nähe eines solchen unelektrischen, aber isolirten Körpers einen

elektrischen, z. B. $+$ elektrischen, so zieht dieser die $-$ Elektricität des unelektrischen Körpers an und stösst die $+$ Elektricität desselben ab. — Der vorher unelektrische Körper wird dabei selbst ($-$)elektrisch. Entfernen wir den $+$ elektrischen Körper, so vereinigen sich die vorher getrennten Elektricitäten — man bedenke, dass der Körper isolirt war — wieder und derselbe kehrt dadurch in seinen unelektrischen Zustand wieder zurück. — Setzt man dagegen den unelektrischen Körper mit der Erde in leitende Verbindung und bringt nun den $+$ elektrischen Körper in die Nähe, so wird dieser die $-$ Elektricität anziehen, die $+$ Elektricität des ursprünglichen unelektrischen Körpers wird nach der Erde abfliessen und an ihrer Stelle wird ein neues Quantum $-$ Elektricität hinzuzufliessen, so dass der Körper $-$ elektrisch bleibt, selbst wenn wir den $+$ elektrischen Körper jetzt aus seiner Nähe entfernen.

Die Wirkung der Influenz ist sehr mannigfaltig. Es erklärt sich dadurch, dass ein unelektrischer Körper von einem elektrischen angezogen wird; hierbei wird eben die entgegengesetzte Elektricität des betreffenden Körpers angezogen, die gleichartige aber abgestossen. — Ist ein $+$ elektrischer Körper einer $-$ elektrischen Spitze gegenüber, so ziehen beide Elektricitäten sich gegenseitig an und vereinigen sich schliesslich. Auf diese Weise erklärt sich das Verschwinden der Elektricität aus Spitzen. Auf Erregung von Elektricität durch Influenz beruht der Elektrophor und die Leydener Flasche.

Elektrophor. Derselbe besteht aus einem Harzkuchen H , der in eine metallene Form F gegossen ist und durch diese in leitender Berührung mit der Erde steht. Auf diesen möglichst ebenen Kuchen passt ein etwas kleinerer Metalldeckel (am besten hohl und aus Zinkblech) D , welcher entweder durch Seidenschnüre oder durch einen aufgekitteten Glasstab isolirt ist. — Zum Gebrauche hebt man den Deckel ab und peitscht den Harzkuchen mit einem Fuchsschwanz. — Nach der S. 589 gegebenen Tabelle wird nun der Harzkuchen $-$ elektrisch werden (der Fuchsschwanz $+$ elektrisch). Legt man auf den so vorbereiteten Harzkuchen den Zinkdeckel D , so wird die positive Elektricität desselben nach der dem Harzkuchen zugewendeten Seite hingezogen, die negative Elektricität nach der entgegengesetzten Seite des Zinkdeckels abgestossen. Entfernt man jetzt den Zinkdeckel von dem Harzkuchen, so zeigt er keine elektrischen Erscheinungen, weil die beiden Elektricitäten, nachdem der Einfluss des $-$ elektrischen Harzkuchens unterbrochen ist, sich wieder vereinigt oder neutralisirt haben.

Berührt man jedoch den Deckel, während er auf dem Harzkuchen liegt, mit dem Finger, so wird die nach der dem Harzkuchen abgewendeten Seite abgestossene $-$ Elektricität in Gestalt eines Funkens abgeleitet und dafür ein neues Quantum positive Elektricität zugeführt. Der Deckel enthält jetzt nur $+$ Elektricität, die er beim Berühren in Gestalt eines Funkens von sich giebt. — Man kann also mittels des Elektrophors beide Arten von Elektricität erzeugen. In trockener Luft bleibt der einmal erregte Elektrophor wochenlang wirksam, weshalb man ihm den Namen des Elektricitätsträgers gegeben hat.

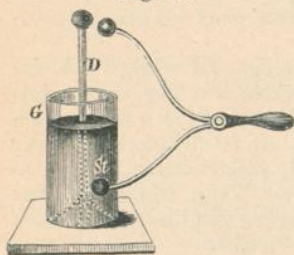
Leydener oder Kleist'sche Flasche. Ein cylindrisches Gefäss G ist inwendig und auswendig so mit Stanniol überzogen, dass das Stanniol zwar bis an den Fuss des Gefässes reicht, der obere Rand des Gefässes aber einige Zoll frei bleibt. Ein nicht leitender Deckel enthält einen starken Metalldraht D , welcher mit der inneren Belegung in leitender Verbindung steht und nach oben hin in einen Metallknopf endigt.

Fig. 69.



Theilt man, während die äussere Belegung in leitender Verbindung mit der Erde, also z. B. auf einem Tische steht, dem Knopfe z. B. durch den Deckel des Elektrophors positive Elektricität mit, so vertheilt sich diese auf die ganze innere Belegung und häuft durch das Glas hindurch eine gleiche Menge negativer Elektricität auf der äusseren Belegung an, während die vorher auf der äusseren Belegung vorhandene $+$ Elektricität nach der Erde abfliesst. — Eine so geladene Leydener Flasche enthält also auf der inneren Belegung $+$ Elektricität, auf der äusseren Belegung $-$ Elektricität. — Bringt man beide Belegungen miteinander in leitende Verbindung, indem man mit der einen Hand die äussere Belegung, mit der anderen Hand den Metallknopf berührt, so vereinigen sich beide Elektricitäten, und da diese Vereinigung in unserem Körper als Leiter vor sich geht, so erhalten wir eine Erschütterung des Nervensystems, die man elektrischen Schlag nennt. Will man einen solchen elektrischen Schlag vermeiden, so bedient man sich des *Henley'schen* Entladers, welcher an einer isolirenden Handhabe zwei leicht verstellbare Metallbügel enthält (Fig. 70).

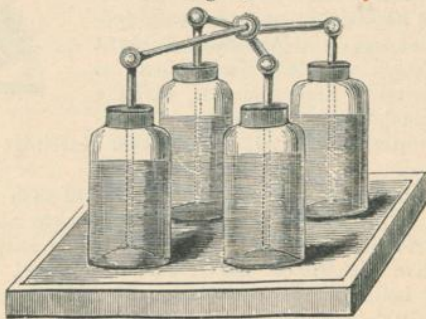
Fig. 70.



Vereinigt man mehrere Leydener Flaschen so, dass man einerseits ihre äusseren, andererseits die inneren Belegungen miteinander leitend verbindet, so erhält man eine elektrische Batterie, in der man erhebliche Mengen von Elektricität anhäufen kann.

Elektrisirmaschine. Dieselbe besteht im Wesentlichen aus der gläsernen Scheibe *SS*, welche mittels einer Kurbel gegen das Reibzeug *R* gerieben wird. Das letztere besteht aus einem Lederkissen, welches mit einem Gemisch von Amalgam (1 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 2 Th. Quecksilber) und Fett bestrichen ist und durch eine Feder gegen die Glasscheibe gedrückt wird. Durch das Aneinanderreiben von Glas und Metall (Amalgam) wird Elektricität

Fig. 71.

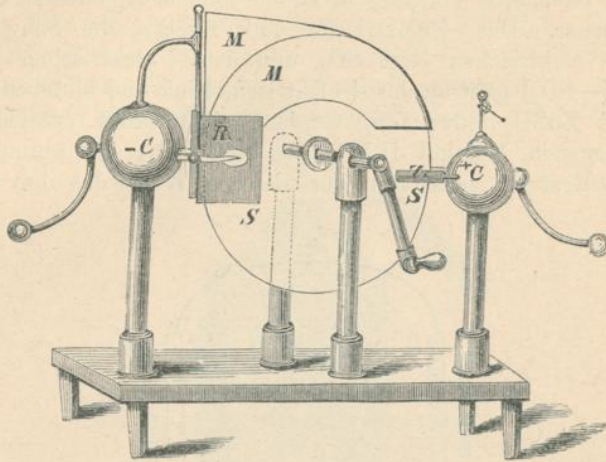


erregt. Das Glas wird $+$ elektrisch, das Metall, Reibzeug $-$ elektrisch. Die $+$ Elektricität des Glases wird von einer oder mehreren Metallstangen *Z*, welche wie ein Rechen feine Spitzen tragen, nach dem gut isolirten Conductor $+$ *C* geleitet und dort aufgespeichert. — Der andere mit $-$ *C* bezeichnete Conductor steht sowohl mit dem Erdboden, als auch mit dem Reibzeug *R* in leitender Verbindung. Die in dem letzteren erzeugte $-$ Elektricität fliesst durch den Conductor $-$ *C* nach dem Erdboden ab, an ihrer Stelle strömt durch den Leitungsdraht der Erde eine neue Menge $+$ Elektricität der Glasscheibe zu. Um

das Ausströmen der erregten Elektricität von den Rändern der Glasscheibe in die Luft zu verhindern, ist der grösste Theil der Scheibe mit einem isolirenden Mantel M von Seidentaffet verdeckt. Beabsichtigt man, die $-$ Elektricität des Reibzeuges zu sammeln, so ist der mit diesem in Verbindung stehende Conductor $-C$ zu isoliren, der andere Conductor $+C$ aber mit der Erde in leitende Verbindung zu bringen.

Mit Hülfe der Elektrisirmaschinen gelingt es, elektrische Ströme von hoher Spannung zu erzeugen. Indessen ist die so erzeugte Elektricität nicht

Fig. 72.



lange aufzubewahren, sie muss sofort verbraucht werden. — Die Erzeugung von Strömen geringerer Spannung, aber von grosser Constanz, gelingt dagegen auf chemischem Wege. So erzeugte Ströme nennt man galvanische Ströme.

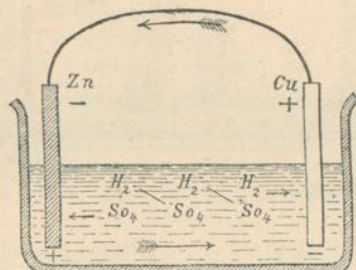
Galvanische Ströme.

Bringt man in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure einen Zinkstab und von diesem getrennt einen Kupferstab, so wird der erstere, indem er die Schwefelsäure zersetzt, aufgelöst. — Dabei spielt sich nachfolgender Vorgang ab: Beim Eintauchen des Zinks in Schwefelsäure trennen sich die im Zink vorher in neutralem Zustande vorhanden gewesenen Elektricitäten. — Soweit das Zink in die Flüssigkeit hineinragt, ist es $+$ elektrisch, das entgegengesetzte, aus der Flüssigkeit herausragende Ende dagegen ist $-$ elektrisch. Das Umgekehrte ist beim Kupfer der Fall. Die in die Schwefelsäure eintauchenden Antheile sind $-$ elektrisch, die aus derselben herausragenden dagegen $+$ elektrisch. Es finden somit zwischen Zink und Kupfer innerhalb und ausserhalb der Flüssigkeit elektrische Spannungsdifferenzen statt. Bringt man nun beide Metalle in leitende Verbindung miteinander, so suchen sich die entgegengesetzten Elek-

tricitäten auszugleichen, es entsteht ein elektrischer Strom. Innerhalb der Flüssigkeit strömt $+$ Elektricität vom Zink zum Kupfer, ausserhalb der Flüssigkeit $+$ Elektricität vom Kupfer zum Zink in der Richtung der in Fig. 73 gezeichneten Pfeile. — Dieser Strom wird der positive genannt; ausser ihm findet noch Ueberströmen negativer Elektricität in umgekehrter Richtung statt, doch pflegt man der Einfachheit wegen diesen negativen und schwächeren Strom in der Regel zu vernachlässigen.

Der chemische Vorgang in einem solchen Apparat ist ein ziemlich einfacher. Das $+$ elektrische Zink zersetzt die Schwefelsäure in den $-$ elektrischen Rest SO_4 und den $+$ elektrischen Rest H_2 . Ersterer ($-\text{SO}_4$) geht an das $+$ elektrische Zink und bildet mit diesem Zinksulfat ZnSO_4 , der freigewordene Wasserstoff entzieht einem nächstgelegenen Molekül H_2SO_4 den Rest SO_4 , der nunmehr freier werdende Rest H_2 zerlegt in der gleichen Weise das ihm zunächst

Fig. 73.



liegende Mol. H_2SO_4 , bis am $-$ Cu-Pol freier Wasserstoff auftritt. — Die Elektricität wird hier unzweifelhaft durch chemische Zersetzung bedingt.

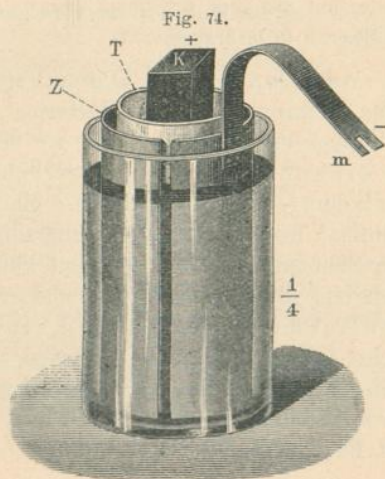
Ein solcher Apparat, in welchem durch chemische Zersetzung Elektricität erzeugt wird, heisst ein galvanisches Element, eine Verbindung mehrerer solcher Elemente eine galvanische Batterie. — Der galvanische Strom bleibt längere Zeit constant, weil durch die fortschreitende chemische Zersetzung die elektrische Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kupfer immer wieder hergestellt wird. Das eben skizzirte Element ist das denkbar einfachste. Es bleibt indessen nur kurze Zeit constant, weil der frei werdende Wasserstoff sich an das Kupfer anlegt und dieses schlecht leitend macht; ausserdem werden auch durch die dem Kupfer adhärirende Schicht $+$ elektrischen Wasserstoffes die bei fortschreitender Zersetzung weiterhin entstehenden $+$ elektrischen Wasserstoffmoleküle abgestossen; hierdurch entstehen in dem Elemente Gegenströme (Polarisation des Stromes), der Strom wird bedeutend geschwächt.

Die sog. constanten Elemente zeigen diese Uebelstände

nicht. Um ihre Einrichtung verstehen zu können, muss man nachstehende Punkte ins Auge fassen. — Der elektrische Strom entsteht durch die chemische Zersetzung; im vorliegenden Falle durch die Zersetzung der Schwefelsäure durch das Zink. — Das Kupfer hat lediglich die Aufgabe, die entstehende Elektricität fortzuleiten, wird aber durch den ausgeschiedenen Wasserstoff daran sehr bald gehindert. — Die constanten Elemente besitzen nun die Neuerung, dass das zersetzende und das die Elektricität leitende Metall voneinander getrennt und in verschiedenen Flüssigkeiten stehen.

Die Trennung ist derart, dass das eine Metall in einer Thonzelle *T* untergebracht ist, welche wohl die Diffusion von Gasen, nicht aber diejenige von Flüssigkeiten gestattet. (Fig. 74.)

Das Zink lässt sich überhaupt nicht leicht durch ein anderes



Metall ersetzen, da es für die Constanz des Stromes absolut nothwendig ist, dass das zersetzende Metall während des ganzen Processes eine metallische Oberfläche behält. Zink und Schwefelsäure also finden wir bei fast allen Elementen wieder. — Um zu verhindern, dass Wasserstoff sich am Kupfer absetzt, bringt man dieses entweder in eine Metallsalzlösung (Kupfervitriol), so dass sich nun an Stelle des schlecht leitenden Wasserstoffes eine vorzüglich leitende Schicht von metallischem Kupfer an der Kupferplatte absetzt oder man stellt das leitende Metall in ein kräftiges Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.), welches den entstehenden Wasserstoff sofort zu Wasser oxydirt.

1. *Daniell's* Element. Aussen Zink + Schwefelsäure; in einer Thonzelle Kupfer + Kupfervitriollösung. — Am negativen (Kupfer-) Pol scheidet sich nun nicht Wasserstoff, sondern vorzüglich leitendes Kupfer ab. — Sehr constant, aber mässig starke Ströme.

2. *Grove's* Element. Aussen Zink + Schwefelsäure; in einer Thonzelle conc. Salpetersäure + Platin. — Der entstehende Wasserstoff wird von der Salpetersäure sofort zu Wasser oxydirt.

3. *Bunsen's*ches Element. Aussen Zink + Schwefelsäure; in einer Thonzelle ein Kohlencylinder in conc. Salpetersäure. Der entstehende Wasserstoff wird ebenfalls sofort zu Wasser oxydirt. An Stelle des leitenden Metalles ist hier die gleichfalls vorzüglich leitende Retortenkohle gesetzt. Diesem wie dem vorigen Element ist der Vorwurf zu machen, dass es der Gesundheit schädliche Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs verbreitet (Fig. 76). — Dieser Nachtheil ist bei dem nachfolgenden Element vermieden.

4. *Buff-Bunsen's* Element. Aussen Zink + Schwefelsäure; in einer Thonzelle Kohle in einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Hier ist es die Chromsäure, welche den freiwerdenden Wasserstoff oxydirt. — Diese Elemente sind auch so modificirt, dass Zink und Kohle, voneinander isolirt, gleichzeitig in ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat getaucht werden (*Grenet's* Tauchbatterie). Will man den Strom unterbrechen, so hebt man Zink und Kohle oder nur das Zink aus der Flüssigkeit heraus. Namentlich für medicinische Zwecke in Gebrauch.

Schaltung von Elementen. Durch Vereinigung mehrerer Elemente erhält man eine galvanische Batterie. Eine solche kann man nach 2 Principien zusammenstellen. a) Man schaltet die Elemente hinter einander, d. h. man verbindet den +Pol des einen Elementes mit dem —Pol des anderen. Man erhält so Ströme von grosser Spannung, da sich die Spannungsdifferenzen der vorhandenen einzelnen Elemente addiren. — Man kann sich den Strom so vorstellen, als ob eine dünne Wassersäule aus grosser Höhe herabfällt. b) Man schaltet die Elemente neben einander, d. h. man verbindet sämtliche +Pole miteinander, ebenso sämtliche —Pole. Eine solche Batterie wirkt wie ein einzelnes sehr grosses Element; man kann sich ihre Wirkung so veranschaulichen, als ob eine grosse Menge Wasser mit nur geringem Gefälle abfliesst.

Wirkung der Elektricität.

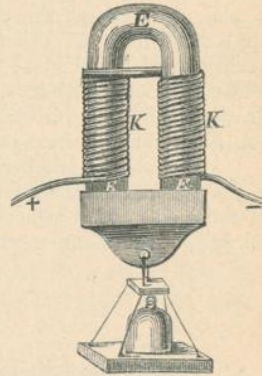
Von den Wirkungen der Elektricität seien folgende hervorgehoben:

1. Weiches Eisen wird, so lange es von einem elektrischen Strome umkreist wird, zu einem Magneten. Umwickelt man ein hufeisenförmiges Stück Eisen *E* mit dem isolirten Kupferdraht *KK* und verbindet die beiden Enden mit einem galvanischen Elemente, so wird das Eisen zu einem Magneten. — Unterbricht man die Zuleitung von Elektricität, so schwinden die magnetischen Eigenschaften. Auf dieser Thatsache beruht die elektrische Telegraphie, beruhen ferner die elektromagnetischen Maschinen.

2. Galvanische Wärme- und Lichterscheinungen. Schaltet man in die Leitung einer kräftigen Batterie einen Leiter ein, der einen gewissen Leitungswiderstand bietet, z. B. einen dünnen Platindraht, so geräth dieser ins Glühen. Man benutzt diese Erscheinung zum Entzünden von Minen, Torpedos, ferner in der Chirurgie zu gewissen operativen Eingriffen (Galvano-kaustik). Verbindet man die Pole einer sehr starken Batterie mit zwei Kohlen-

stäben, nähert diese bis zur Berührung und entfernt sie wieder vorsichtig etwas voneinander, so bildet sich zwischen ihnen ein Lichtbogen von blendendem Glanze. — Hier sind es glühende Kohlentheilchen, welche die Lichtwirkung verursachen. Die Kohlenzylinder verbrennen allmählig; um den Lichtbogen constant zu erhalten, werden sie durch ein Uhrwerk immer in einer gewissen Entfernung voneinander gehalten (elektrisches Bogenlicht). Die Kohlenzylinder müssen immer wieder erneuert werden. — Schaltet man in die Leitung eines kräftigen Stromes einen Kohlenbügel so ein, dass sich dieser im luftleeren Raume befindet, so erglüht er und sendet ein sehr glänzendes Licht aus. Da die glühende Kohle sich im Vacuum befindet, Sauerstoff also abwesend ist, so kann der Kohlenstoff nicht verbrennen (elektrische Glühlampen).

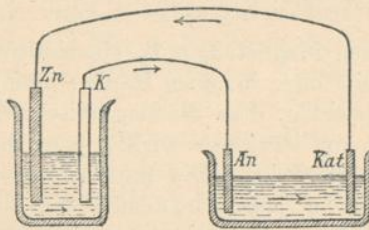
Fig. 75.



3. Chemische Wirkungen des Stromes. Schaltet man in den elektrischen Strom einen zusammengesetzten, am besten gelösten Körper ein, so wird derselbe zersetzt. Die elektrisch positiven Bestandtheile der Verbindung werden vom positiven, die elektrisch negativen Bestandtheile dagegen vom negativen Strom mitgenommen. Der Vorgang dieser Zersetzung wird Elektrolyse, der der Zersetzung unterworfenen Körper selbst Elektrolyt genannt. Die Drähte oder leitenden Formen, durch welche der Strom in die zu zersetzende Flüssigkeit (das Bad) eintritt, heißen Elektroden (von $\epsilon\lambda\lambda\omicron\varsigma$, Weg) und zwar heißt diejenige Elektrode, durch welche der positive Strom eintritt, Anode (Kupferpol), diejenige, durch welche er austritt (Zinkpol) Kathode. Die Zersetzungsproducte heißen Ionen und zwar das an der Anode auftretende Anion, das an der Kathode auftretende Kation.

Diese zersetzenden Wirkungen des elektrischen Stromes haben das hervorragendste theoretische und practische Interesse. — So wird Wasser H_2O in $-O$ und $+H_2$ gespalten. — Salzsäure zerfällt in $-Cl$ und $+H$, Schwefelsäure in $-SO_4$ und $+H_2$. Von practischer Wichtigkeit ist die Zerlegung der

Fig. 76.



Metallsalze geworden. Sie spalten sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes in das zugehörige Metall und in den zugehörigen Säurerest. $CuSO_4$ z. B. in $Cu + SO_4$. Auf diese Thatsache gründen sich mehrere moderne Industrien, die Galvanisation, die Galvanoplastik, und die Gewinnung von Metallen auf galvanischem Wege.

Galvanisation oder Galvanostegie, d. h. die Ueberziehung eines leitenden, meist metallischen Körpers mit einer dünnen Schicht eines anderen, meist eines edlen Metalles. Taucht man einen metallischen Gegenstand in eine

Gold- oder Silberlösung, verbindet ihn mit der Kathode (Zn-Pol) einer Batterie und setzt ihm als Anode einen mit dem Cu-Pol verbundenen Streifen Gold- oder Silberblech entgegen, so überzieht sich der zu galvanisierende Gegenstand mit einer sehr fest anhaftenden Schicht von Gold oder Silber. Auf analoge Weise erfolgt das Vernickeln und Verkupfern. Als Bäder dienen meist die Cyanverbindungen der Metalle bezw. ihre löslichen Doppelverbindungen mit Cyankalium.

Galvanoplastik. Mit diesem Namen bezeichnet man die Nachbildung eines Gegenstandes durch elektrolytische Abscheidung von Metallen. — Formen von leicht schmelzbaren Metallen oder solche von Wachs, Harz, Gutta-percha, welche durch Einstäuben mit Graphitpulver leitend gemacht sind, werden als Kathoden in galvanische Bäder gebracht. Das Metall schlägt sich auf den Formen nieder und giebt einen naturgetreuen Abdruck derselben. — Von besonderer Wichtigkeit ist dies Verfahren zur Herstellung von Formen für Buchdruckerlettern und für Clichés, weil man auf diese Weise beliebig viele Formen von absoluter Gleichartigkeit sich verschaffen kann.

Die elektrolytische Gewinnung von Metallen ist ein der neuesten Zeit angehörender Industriezweig; er ermöglicht namentlich die Gewinnung von Metallen in absolut reinem Zustande. — Auch einige unedle Metalle, z. B. Aluminium, Magnesium, werden elektrolytisch gewonnen.

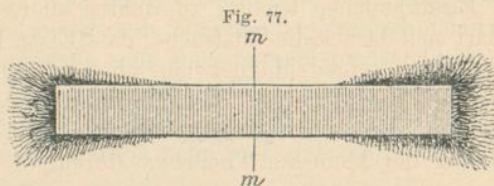
7. Magnetismus.

Einige natürliche Mineralien, z. B. der in Schweden in grossen Lagern vorkommende Magneteisenstein = Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 , besitzen die Eigenschaft, kleine Eisentheilchen anzuziehen und festzuhalten. Diese Thatsache war schon im Alterthum bekannt, und da solche Eisenerze zuerst bei der Stadt Magnesia gefunden wurden, so erhielten sie von dieser den Namen Magnete. Später gelang es, künstliche Magnete herzustellen und gegenwärtig verstehen wir unter einem Magneten jeden Körper, der die Fähigkeit besitzt, Eisen anzuziehen und festzuhalten. — Die Substanz der künstlichen Magneten ist Stahl; ihrer Form nach sind es entweder Stäbe oder Hufeisen.

Legen wir einen Magneten, z. B. einen stabförmigen, in einen Haufen von Eisenfeile oder in einen Haufen kleiner Nägel (Fig. 77), so können wir beobachten, dass die magnetische Kraft an den beiden Enden des Stabes am stärksten wirkt, dass sie dagegen in der Mitte m desselben = 0 ist. Die mittlere unwirksame Zone des Magneten heisst die Indifferenzzone, die beiden am stärksten wirkenden Enden heissen die Pole des Magneten. Ein einfaches Experiment lehrt uns sofort, dass wir auch zwischen den beiden Polen eines Magneten eine Unterscheidung machen müssen. Hängen wir nämlich eine Magnethadel an einem Faden freischwebend auf, so sehen wir, dass sie sich nach einigen Schwingungen so einstellt, dass das eine Ende nach Norden, das andere Ende aber nach Süden zeigt. Nehmen wir nun mit der Nadel eine Drehung von 180° vor, versuchen wir also den beiden Enden die umgekehrte Richtung zu

geben, so machen wir die Erfahrung, dass die Nadel, sich selbst überlassen, sofort wieder in ihre alte Richtung zurückkehrt. Nach der Richtung, in welcher sich die beiden Pole eines freihängenden Magneten einstellen, unterscheiden wir nun die beiden Pole als Nord- und Südpol, und zwar nennen wir in Deutschland Nordpol das nach Norden gerichtete, Südpol das nach Süden zeigende Ende des Magneten; in Frankreich ist die umgekehrte Nomenclatur gebräuchlich.

Von Wichtigkeit ist das Verhalten der Pole zweier Magneten zu einander. Hängen wir z. B. zwei Magnetnadeln in einiger Entfernung voneinander auf, so gelingt es uns leicht, festzustellen, welches die Nord- und welches die Südpole derselben sind. Lassen wir nun die eine Nadel hängen und bringen ihrem Nordpol den Nordpol der anderen Nadel nahe, so sehen wir, dass der erstere abgestossen wird. Nähern wir dagegen dem Nordpol der einen Nadel den Südpol der anderen, so ziehen diese beiden sich an. Dieselben Resultate ergeben sich, wenn wir den Südpol der gleichen Behandlung unterwerfen: es zeigt sich, dass die beiden Südpole sich abstossen, dass dagegen Nordpol und Südpol sich gegen-



seitig anziehen. Daraus ergibt sich das Gesetz: Gleichnamige Pole eines Magneten stossen einander ab, ungleichnamige ziehen sich an. Die Thatsachen, welche durch dieses Gesetz ausgedrückt werden, haben theoretisch wie practisch die weittragendste Bedeutung. Wir wollen vorläufig bloß hervorheben, dass es auf diese Weise möglich ist, mit Leichtigkeit zu entscheiden, welches der Nordpol und welches der Südpol eines Magneten ist, ferner ob ein Körper überhaupt magnetische Eigenschaften besitzt. Man hat eben nur nöthig, den zu untersuchenden Gegenstand einer freischwebenden Magnetnadel zu nähern. Für die Elektrotechnik sind die nämlichen Thatsachen von der hervorragendsten Bedeutung.

Ueber das Wesen des Magnetismus ist mit Bestimmtheit so gut wie nichts bekannt. Früher nahm man an, durch den Einfluss eines Magneten sammelten sich an den beiden Enden eines Eisenstabes 2 verschiedene Fluida an und brächten dort die Wirkungen hervor, die wir für die beiden Pole eines Magneten kennen gelernt haben. Wäre das der Fall, so müssten, wenn wir einen Magneten in der Mitte durchbrechen, zwei isolirte Pole erhalten werden, nämlich ein

Stück, welches nur den Nordpol, ein anderes, welches nur den Südpol enthält. In der That aber sehen wir, dass beim Durchbrechen eines Magneten, an welcher Stelle und wie oft dies auch geschehen möge, stets vollständige Magneten erhalten werden, deren jeder einen Nord- und einen Südpol enthält.

Gegenwärtig nehmen wir an, dass ein Magnet aus unzähligen, kleinen magnetischen Theilchen besteht, die im magnetischen Zustande in ganz bestimmter Weise geordnet sind: die Nordpole derselben liegen sämmtlich nach der einen, die Südpole nach der anderen Seite. Wo wir also auch einen Magneten zerbrechen mögen, so erhalten wir immer Bruchstücke, deren jedes einen mit Nordpol und Südpol ausgestatteten, vollständigen Magneten darstellt.

Ja wir müssen annehmen, dass auch im unmagnetischen Eisen jedes kleinste Theilchen ein Magnet ist; nur sind diese Theilchen im unmagnetischen Zustande nicht gerichtet, sie liegen vielmehr unregelmässig durcheinander, so dass die Wirkung der Pole aufgehoben und $= 0$ wird. Wirkt aber auf Eisen oder Stahl magnetische Kraft, also ein Magnet ein, so werden die Pole in der angegebenen Weise gerichtet, die magnetischen Eigenschaften gelangen zur Wahrnehmung. Und da nun Eisentheilchen leichter zu richten sind, wie Stahltheilchen, so erklärt sich daraus die Thatsache, dass Eisen leichter magnetisch wird wie Stahl, seinen Magnetismus aber auch leichter verliert wie dieser, ferner dass plötzliche Erschütterungen und rasche Temperaturwechsel schwächend auf Magneten wirken, weil sie die magnetische Anordnung der kleinsten Theilchen stören.

Declination. Eine Magnetnadel, welche sich horizontal frei bewegen kann, zeigt mit dem einen Pole (Nordpol) ungefähr nach Norden. Ihre Richtung weicht jedoch etwas von derjenigen des geographischen Nordens ab und zwar bei uns westlich um etwa 17° . Denkt man sich die von der Nadel dargestellte Linie verlängert, so bildet sie eine um die Erde laufende Kreislinie, welche der magnetische Meridian genannt wird.

Die Punkte, in denen sich die magnetischen Meridiane schneiden, heissen die magnetischen Pole der Erde. Sie sind nicht identisch mit den geographischen Polen. Der magnetische Nordpol, 1831 von *Ross* entdeckt, liegt im nördlichen Nordamerika, der magnetische Südpol südlich von Neuhollands Ostküste. Der Winkel, unter welchem der magnetische Meridian den geographischen Meridian eines Ortes schneidet, heisst die magnetische Declination; dieselbe beträgt bei uns etwa 17° und ist westlich.

Die Declination ist jedoch an verschiedenen Orten der Erde verschieden. In Europa, im atlantischen Ocean und dem uns zugekehrten Theile Amerikas ist sie westlich; in dem uns abgewendeten Theile Amerikas, in dem grössten Theile von Asien und dem stillen Ocean ist sie östlich. Zwischen beiden Abtheilungen läuft um die Erde eine Zone, in welcher die Magnetnadel genau nach dem geographischen Norden zeigt; dieselbe heisst *Agone* (von α , priv. und $\gamma\acute{o}\nu\eta$, Winkel). Die eine Hälfte der Agone läuft ungefähr der Grenze zwischen Europa und Asien entlang durch den persischen Meerbusen nach Neuholland. Die andere Hälfte geht von Norden nach Süden etwa durch die Mitte von Amerika. Beide Theile der Agone schliessen sich aneinander an und theilen

so die Erde in zwei magnetische Hälften. — Die magnetische Declination ist veränderlich, sie zeigt Variationen.

1. Säculare Variation. Sie geht im Verlaufe der Jahrhunderte allmählig vor sich. Für unsere Gegenden war die Declination früher östlich, dann variierte sie nach Westen hin und ist gegenwärtig wieder im Rückgange nach Osten begriffen. In Paris war die Declination

im Jahre 1580	10° 30'	östlich,
" "	1663	0°
" "	1814	22° 34' westlich,
" "	1835	22° 4' "
" "	1852	20° 25' "

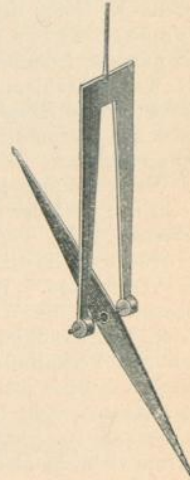
Die Ursachen der säcularen Variation sind unbekannt.

2. Tägliche Variationen. Von Sonnenaufgang bis etwa 2 Uhr Mittags geht die Magnetnadel etwa $\frac{1}{4}^\circ$ nach Westen, und geht dann um diesen $\frac{1}{4}^\circ$ bis zu Sonnenuntergang wieder nach Osten zurück; in der Nacht steht sie still. Man sagt daher: die Magnetnadel flieht vor der Sonne. Diese Variationen hängen wahrscheinlich mit der Sonne bezw. mit der Erwärmung der Erdoberfläche durch dieselbe zusammen.

3. Unregelmässige Schwankungen treten ganz plötzlich ein und erstrecken sich auf einen grossen Umkreis. Man bringt dieselben mit den Nordlichtern in Zusammenhang.

Inclination. Im Vorhergehenden war von der Richtung die Rede, welche eine horizontal sich bewegende Magnetnadel einnimmt. Eine vollkommen frei schwebende Magnetnadel nimmt in Folge der magnetischen Anziehung der Erde noch eine andere Richtung an. Um dies zu prüfen, hängen wir einen unmagnetischen Stahlstab — eine Stricknadel — an einem Faden so auf, dass er genau im Gleichgewicht ist. Machen wir nun den Stahlstab magnetisch, so zeigt es sich, dass das Gleichgewicht jetzt nicht mehr vorhanden ist, vielmehr senkt sich der Nordpol der Nadel, indem er sich in der Richtung des magnetischen Nordpales einstellt. Diese Abweichung von der horizontalen Richtung wird *Inclination* genannt, sie beträgt bei uns etwa 66° . An anderen Orten der Erde ist die Inclination eine andere. Am magnetischen Nordpol und Südpol steht die Nadel fast senkrecht, in der Nähe des Aequators fast horizontal. Eine etwa mit dem geographischen Aequator zusammenfallende Zone um die Erde, innerhalb welcher die Inclination = 0 ist, die Nadel also horizontal steht, wird magnetischer Aequator genannt. Auch die Inclination ist Schwankungen unterworfen; in unseren Gegenden ist sie gegenwärtig im Abnehmen begriffen, die Gesetze jedoch, nach denen dies geschieht, sind noch nicht bekannt.

Fig. 78.



Die practische Anwendung der Magnete ist eine recht ausgedehnte. Die Magnetnadel dient dem Seemann als Wegweiser in den fernen Meeren, der Mineraloge und Geologe benutzt Magnete, um Eisenpartikelchen aus Gesteinen abzusondern, der Arzt entfernt mit ihnen Eisentheilchen aus dem Auge. Die wichtigste Anwendung des Magneten aber ist unzweifelhaft diejenige im Dienste der Elek-

tricität. Hier ist der Magnet so zu sagen das wichtigste Reagens für Elektrizität, andererseits aber findet er Verwendung zur Herstellung der sog. elektromagnetischen Maschinen.

8. W ä r m e.

Die meisten Körper bewirken, wenn wir sie berühren, in unseren Gefühlsnerven das Gefühl von Wärme oder Kälte. Warm nennen wir einen Körper, der einen höheren, kalt einen solchen, der einen niedrigeren Temperaturgrad besitzt als unsere Haut. Die Wärmeempfindung im ersten Falle wird durch Zufuhr von Wärme, die Kälteempfindung im letzteren Falle durch Entziehung von Wärme verursacht.

Als Ursachen oder Quellen der Wärme wollen wir in Betracht ziehen die Sonne, die Verbrennung, chemische Prozesse und mechanische Arbeit.

1. Erwärmung durch die Sonne. Dass die Sonne unserem Planeten alljährlich eine ungeheure Menge Wärme zuführt, ist bekannt. Weniger bekannt dagegen ist die Art und Weise, in welcher dies geschieht. Die von der Sonne ausgehenden Strahlen können wir in eine Reihe von Strahlenbündeln zerlegen, es resultirt dann das sog. Lichtspectrum (violett, blau, grün, gelb, orange, roth). Jedem einzelnen Theile des Spectrums kommen, wie man sich durch das Thermometer überzeugen kann, erwärmende Eigenschaften zu. Die höchste erwärmende Kraft des Spectrums aber besitzen für uns unsichtbare, jenseits des Roths liegende Theile desselben, welche aus diesem Grunde dunkle Wärmestrahlen genannt werden. Den Wärmestrahlen gegenüber verhalten sich nun die irdischen Körper sehr verschieden. Eine Reihe von ihnen hält alle Wärmestrahlen, welche sie treffen, entweder ganz oder zum grossen Theil zurück; solche Körper werden athermane Stoffe genannt. Andere wieder lassen die Wärmestrahlen gänzlich oder fast gänzlich hindurchpassiren, ohne sie aufzunehmen. Diese werden diathermane Stoffe genannt. Die Resorption der Wärmestrahlen ist übrigens unabhängig von der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit der betreffenden Medien. So ist z. B. Steinsalz fast gänzlich diatherman, Eis dagegen fast ganz atherman; Spiegelglas lässt etwa 40% der Wärmestrahlen hindurch. Auch gasförmige und flüssige Körper verhalten sich verschieden. Während z. B. Wasser recht viel Wärme absorhirt, lässt trockene Luft die Wärmestrahlen fast unverändert hindurch. Namentlich der letztere Umstand ist von der allergrössten Bedeutung. Er erklärt uns die wichtigen Verhältnisse der Erwärmung des Erdbodens. Verhielten sich alle irdischen Körper den Wärmestrahlen gegenüber gleich, so müssten die oberen Luftschichten nicht bloß gleiche, sondern sogar stärkere Erwärmung erfahren als die unteren. Thatsächlich ist dies nicht der Fall. Die höheren Luftschichten besitzen vielmehr niedrigere Temperatur als die niedrig gelegenen. Dies kommt daher, dass trockene Luft die Wärmestrahlen ganz unabsorbirt hindurch lässt, dass dagegen die Erdoberfläche dieselben aufnimmt und der erwärmte Erdboden durch Strahlung die ihm zunächst liegenden Luftschichten erwärmt. Dazu kommt noch, dass der Erdboden auch die ihn treffenden hellen Wärmestrahlen aufnimmt, und, nachdem dieselben in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt sind, durch Strahlung gleichfalls wieder abgibt.

2. Wärme durch Verbrennung. Für die Praxis wenigstens ist die Verbrennung, d. h. die Verbindung mit Sauerstoff, die wichtigste Quelle zur

Erzeugung von Wärme. Das wichtigste zur Verbrennung gelangende Material ist der Kohlenstoff, ihm schliesst sich an die Cellulose, die wir in Form von Holz benutzen. Wichtige Brennproducte sind ferner Kohlenwasserstoffe in festem (Paraffin), flüssigem (Petroleum) und gasförmigem (Leuchtgas) Zustande. Die bisher erreichte höchste Temperatur liefert der elektrische Flammenbogen, nächst diesem die Verbrennung des Wasserstoffs im sog. Knallgasgebläse.

3. Mechanische Arbeit. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Wilden Feuer durch Aneinanderreiben zweier Holzstücke erzeugen. Bekannt ist ferner, dass man durch geschicktes Hämmern einen Nagel zum Glühen bringen kann, dass Wagenachsen, die nicht gehörig geschmiert werden, sich bis zur Entzündung erwärmen können. In allen diesen Fällen wird Arbeit in Wärme umgewandelt. Eine Bewegung, welche in irgend einer Weise gehemmt wird, erzeugt Reibung und dadurch Wärme.

4. Wärme durch chemische Processe. Ebenso wie bei der Verbrennung, welche ja auch ein chemischer Vorgang ist, wird bei den meisten anderen chemischen Processen Wärme in Freiheit gesetzt, indem sich chemische Energie in Wärme umwandelt. Erwärmung tritt z. B. auf beim Mischen von conc. Schwefelsäure mit Wasser oder Alkohol, beim Löschen von Aetzkalk mit Wasser, ferner beim Auflösen von trockenen Aetzkalken in Wasser. Die letztere Thatsache wird sogar technisch zum Betrieb von Maschinen verwethet.

Wirkungen der Wärme. 1. Die Wärme dehnt alle Körper aus. Wenn wir einen Tiegel haben, der ganz genau in einen eisernen Ring hineinpasst, so fällt der Tiegel durch den Ring hindurch, wenn der letztere glühend gemacht wird. Im täglichen Leben ist auf die Ausdehnung durch die Wärme in vielen Fällen Rücksicht zu nehmen. Bolzen für Bügeleisen müssen etwas kleiner angefertigt werden als die entsprechende Höhlung des Plättseisens, damit sie auch im rothglühenden Zustande hineinpassen. Wagenreifen werden rothglühend über Wagenräder gebracht und haften dann in Folge der Zusammenziehung beim Erkalten sehr fest.

Die Ausdehnung der festen Körper wird im Verhältniss zu ihrer ursprünglichen Länge angegeben. Sie ist für die verschiedenen Körper verschieden. Die Ausdehnung flüssiger Körper wird nach dem Verhältniss ihres cubischen Inhalts berechnet. Flüssigkeiten dehnen sich stärker aus durch Wärme als feste Körper. — Auch die Ausdehnung gasförmiger Körper wird nach dem Verhältniss des cubischen Inhaltes berechnet. Die Ausdehnung der Gase durch Wärme ist viel bedeutender als die von Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Ausdehnungscoefficient ist für alle Gase $= \frac{1}{273}$, d. h. alle Gase nehmen für jede Erwärmung um 1°C . um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens zu.

Die Messung der Wärme geschieht durch Instrumente, welche auf der Ausdehnung der Körper durch die Wärme basirt sind. Dieselben werden Thermometer genannt und sind bereits besprochen.

2. Die Wärme verändert den Aggregatzustand der Körper. Ein Körper kann bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Zuständen auftreten, er kann fest, flüssig oder gasförmig sein.

Das Schmelzen ist der Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand. Es beruht darauf, dass durch die Zufuhr von Wärme die Anziehungskraft der kleinsten Theilchen der Materie überwunden wird, dass diese kleinsten Theilchen gleichsam voneinander abgestossen werden. Schmelzbar sind die meisten uns bekannten festen Körper, aber bei verschiedenen Temperaturen. Einige Metalllegirungen zeigen einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, z. B. *Rose's* Metall 95° , *Wood's*ches Metall 70° . Bei sehr hoher Temperatur (2000°) schmilzt Platin. Als unschmelzbar gelten noch gegenwärtig amorphe Kohle, Graphit und Aetz-

kalk. Hierauf beruht die Anwendung des Graphits zu Schmelzriegeln und diejenige der Kreide zur Erzeugung des *Drumond'schen* Kalklichtes.

Eine Reihe von Körpern, z. B. Eis, bleiben bis zu einer gewissen Temperatur fest und gehen oberhalb dieser plötzlich in flüssigen Zustand über. Andere, wie die meisten Metalle, Wachs, Fett u. a. erweichen vor dem Verflüssigen. Auf diesem wichtigen Umstand beruht die Bearbeitung des Glases und der Metalle in der Hitze, z. B. das Schweißen des Eisens, des Platins.

Das Verdampfen. Während der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand nur bei ganz bestimmten Temperaturen eintritt, findet Verdampfung sowohl bei niederen als bei hohen Temperaturen statt. Nur ist die Verdampfung bei höheren Temperaturen lebhafter. Ja es können sogar feste Körper verdampfen. Dies ist z. B. der Fall bei Eis, Campher, Moschus u. a. Das Verdampfen von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur wird Verdunsten genannt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Verdampfung allmählig zu, bis sie plötzlich in ausserordentlich stürmischer Weise auftritt und dann Kochen oder Sieden genannt wird. Das Sieden tritt ein, wenn die Dampfspannung gleich ist dem Drucke der atmosphärischen Luft. Es hängt also der Siedepunkt von dem Drucke der Luft ab, während der Schmelzpunkt davon unabhängig ist. So siedet Wasser bei 760 mm Barometerdruck bei 100° C. Bei geringerem Druck, z. B. auf hohen Bergen, siedet es schon erheblich niedriger (hierauf beruht die Anwendung der Vacuumabdampfapparate). Bei gesteigertem Druck dagegen (*Papin'scher* Topf) findet das Sieden erst oberhalb 100° C. statt.

Verbreitung der Wärme. Haben im Raume verschiedene Körper verschiedene Temperatur, so geht von dem wärmeren Körper Wärme auf den kälteren oder auf kältere Theile eines Körpers über, bis das thermische Gleichgewicht hergestellt ist. Diese Art der Wärmeverbreitung wird Wärmeleitung genannt, wenn die betreffenden Körper unter einander in Verbindung stehen. Körper, welche die Wärme gut leiten, werden gute Wärmeleiter, solche, welche die Wärme schlecht leiten, schlechte Wärmeleiter genannt. Gute Wärmeleiter sind alle Metalle, schlechte Wärmeleiter sind Marmor, Porzellan, Ziegelsteine, Holz, Wolle, Federn, Garn. Die guten Leiter leiten die Wärme gut, geben sie daher auch an ihre Umgebung leicht ab, schlechte Leiter leiten die Wärme schlecht, geben sie daher an ihre Umgebung auch weniger leicht ab. Auf dieser Thatsache beruht die Benutzung von Wolle, Federn und Haaren zu Kleidungsstücken, da diese die Wärme des menschlichen Körpers nur sehr langsam ableiten, ferner die Anwendung von Holz und Porzellan zu Griffen für Kochgefäße. Es ist darauf aber auch das fatale Zerspringen von Glas- und Porzellangefäßen beim Erwärmen zurückzuführen.

Körper, welche voneinander entfernt sind, gleichen ihre Wärme durch Strahlung aus. Die Wärmestrahlung erfolgt bei jeder Temperatur, doch strahlt ein heisser Körper naturgemäss mehr Wärme aus als ein kalter. Es unterscheidet sich hierdurch die Wärmestrahlung von der Lichtstrahlung; letztere findet nur bei Glühtemperatur (500° C.) statt. Die Wärmestrahlen sind den gleichen Gesetzen unterworfen wie die Lichtstrahlen, d. h. sie können durch

Medien hindurchgehen, können dabei gebrochen werden, oder aber sie werden von Medien, die sie nicht passiren können, reflectirt. — Die Stärke der Ausstrahlung hängt ab von der Temperatur eines Körpers und seiner Natur, namentlich auch von der Beschaffenheit seiner Oberfläche. Rauhe Flächen strahlen unter sonst gleichen Bedingungen mehr Wärme aus als glatte, ebenso dunkle Körper mehr als helle. Hierauf sind verschiedene practische Thatsachen zurückzuführen, z. B. der Umstand, dass sich Flüssigkeiten in glatten Gefässen (polirte Theekessel, Porzellankannen) länger warm erhalten als in rauhen. Ebenso wie mit der Wärmeabgabe verhält es sich mit der Wärmeaufnahme. Rauhe und dunkle Körper werden leichter erwärmt als glatte und helle. Daher halten wir es für zweckmässig, uns im Sommer hell, im Winter dunkel zu kleiden. Aus dem gleichen Grunde streichen wir die oberen, der Sonne ausgesetzten Theile der Pferdebahnwagen etc. weiss an.

Specificische Wärme. Man hat gefunden, dass zur Erwärmung gleicher Gewichtsmengen verschiedener Körper auf die nämliche Temperatur verschiedene Wärmemengen nöthig sind. Die specificische Wärme ist diejenige in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche nöthig ist, um eine Gewichtseinheit eines Stoffes um 1° C. zu erwärmen. Als Wärmeeinheit („Calorie“) hat man diejenige Wärmemenge festgesetzt, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erwärmen. Nachfolgend einige Angaben über die specificische Wärme einiger Stoffe.

Wasser . . .	1,000	Quecksilber . . .	0,033	Gold . . .	0,032
Alkohol . . .	0,632	Eisen	0,114	Blei	0,031
Aether	0,550	Kupfer	0,095	Glas	0,198
Olivööl	0,504	Silber	0,057	Schwefel	0,203.

Wenn wir also sagen, die specificische Wärme des Glases ist $= 0,198$, so heisst das so viel als: um 1 kg Glas in seiner Temperatur um 1° C. zu erhöhen, ist nur 0,198mal so viel Wärme nöthig, als um die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° C. zu erhöhen. — Bemerkenswerth ist, dass die specificische Wärme gas- und dampfförmiger Körper in ganz bestimmtem Verhältniss zu ihrem Atomgewicht steht (Dulong-Petit'sches Gesetz).

Latente Wärme. Wir können einem Körper Wärme zuführen, ohne dass wir im Stande sind, eine Erhöhung der Temperatur desselben nachzuweisen. Erwärmen wir z. B. ein Gefäss mit Eis, so bleibt ein eingesetztes Thermometer, trotzdem wir erhebliche Quantitäten Wärme zuführen, so lange auf 0° stehen, bis das letzte Stückchen Eis geschmolzen ist. — Erhitzen wir Wasser, so beginnt es bei 100° C. sich in Dampf zu verwandeln; wir setzen das Erhitzen fort, führen dem Wasser immer neue Quantitäten Wärme zu

und doch können wir uns leicht überzeugen, dass der gebildete Wasserdampf die nämliche Temperatur besitzt als das siedende Wasser. Es ist also Wärme verbraucht worden, die wir anscheinend nicht nachweisen können. Woher kommt das? In den angeführten beiden Beispielen ist Wärme in Arbeit umgesetzt worden. — Um einen festen Körper zu schmelzen, bedarf es der Wärme; dieselbe drängt die durch Cohäsion einander nahe gerückten Moleküle auseinander, ebenso wird beim Verdampfen eines flüssigen Körpers Arbeit geleistet, indem die einzelnen Moleküle noch weiter voneinander entfernt werden. Dass hier in der That Wärme in Arbeit umgesetzt wird, ist daraus ersichtlich, dass umgekehrt die geleistete Arbeit wieder in Wärme übergeführt werden kann. Wenn ein flüssiger Körper erstarrt, so giebt er genau die nämliche Wärmemenge wieder ab, die er vorher zu seiner Verflüssigung verbraucht hatte; ein gasförmiger Körper giebt beim Verdichten genau die gleiche Wärmemenge wieder ab, die er vorher verbraucht hatte, um aus dem flüssigen in dampfförmigen Zustand überzugehen. Die latente Wärme wird in Wärmeeinheiten ausgedrückt, welche man „Calorien“ nennt. Eine Calorie ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Die latente Wärme des Eises ist = 79,2. Das heisst mit anderen Worten: um 1 kg Eis in Wasser von 0° C. zu verwandeln, ist ebensoviel Wärme nöthig, als um 79,2 kg Wasser von 0° in Wasser von 1° zu verwandeln. Umgekehrt wird dieselbe Menge von 79,2 Wärmeeinheiten frei, wenn 1 kg Wasser von 0° zu Eis erstarrt. — Die latente Wärme des Wasserdampfes ist = 536, d. h. um 1 kg Wasser von 100° C. in Wasserdampf von 100° C. zu verwandeln, ist so viel Wärme nöthig, als genügen würde, um 536 kg Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen.

9. Cohäsion. Adhäsion. Attraction.

Die Materie besteht aus Atomen; dieselben sind aber — so nehmen wir an — in freiem Zustande nicht existenzfähig, eine ihnen innewohnende Kraft, welche wir chemische Affinität oder chemische Verwandtschaft nennen, nöthigt sie, sich miteinander zu verbinden. Durch die Verbindung von Atomen erhalten wir Atomcomplexe, welche Moleküle genannt werden, und zwar bestehen die Moleküle der Elemente aus gleichartigen Atomen, diejenigen der chemischen Verbindungen dagegen aus ungleichartigen Atomen. Es wäre von vornherein nun denkbar, dass, nachdem mit der Bildung von Molekülen die chemische Verwandtschaft der Atome befriedigt oder gesättigt wurde, die einzelnen Moleküle auf einander irgend welche Wirkungen nicht mehr ausüben, dass sie sich

zu einander vollkommen indifferent verhalten. Dem ist jedoch nicht so, es findet vielmehr auch unter den schon gebildeten Molekülen Anziehung statt. Wäre dies nicht der Fall, verhielten sich also die einzelnen Moleküle gegen einander indifferent, so würde der Begriff des Körperlichen überhaupt nicht existiren, und falls man davon absehen will, müsste es schon längst gelungen sein, Moleküle zu sehen, zu messen oder auf irgend eine andere Weise zur Anschauung zu bringen. — Die auch den gebildeten Molekülen innewohnenden Anziehungskräfte sind die Ursache davon, dass eine raumerfüllende Materie existirt.

Je nachdem nun die anziehenden Kräfte der Moleküle in nächster Nähe, oder aber in weiterer Ferne auf einander einwirken, je nachdem die sich gegenseitig anziehenden Moleküle gleichartig oder verschieden sind, unterscheiden wir die anziehenden Kräfte als Cohäsion, Adhäsion oder Attraction.

Unter Cohäsion oder Festigkeit verstehen wir die Kraft, mit welcher die Moleküle des nämlichen Körpers sich gegenseitig anziehen, es ist die Kraft, welche die Moleküle zu Körpern zusammenhält. — Gemessen wird die Cohäsion oder Festigkeit nach dem Widerstande, welchen ein Körper der Trennung seiner Theilchen entgegensetzt. Je nach der Art und Weise, wie die trennende Kraft auf einen Körper einwirkt, unterscheidet man

- | | |
|-----------------|---|
| 1. absolute | Festigkeit, den Widerstand eines Körpers gegen das Zerreißen, |
| 2. relative | " " " " " " " " Zerbrechen, |
| 3. Torsions- | " " " " " " " " Zerdrehen, |
| 4. rückwirkende | " " " " " " " " Zerdrücken. |

Am deutlichsten tritt die Cohäsion bei den festen Körpern hervor, viel schwächer äussert sie sich bei den Flüssigkeiten, bei den Gasen ist sie = 0. Von besonderem Einfluss auf die Cohäsion ist die Temperatur. Erniedrigung der Temperatur bewirkt Zunahme der Cohäsion, Erhöhung der Temperatur Abnahme derselben. Am deutlichsten lässt sich das bei Körpern zeigen, welche in allen drei Aggregatzuständen vorkommen. Das Wasser z. B. erstarrt in der Kälte zu Eis. Dasselbe ist ein fester Körper; um dessen Theilchen voneinander zu trennen, bedarf es einer erheblichen Kraft. — Durch Wärmezufuhr wird das Eis zu flüssigem Wasser; die Cohäsion des letzteren ist viel geringer, es gehört nur wenig Kraft dazu, die einzelnen Wassertheilchen voneinander zu entfernen. — Durch weitere Wärmezufuhr wird Wasser in Dampf verwandelt; die Cohäsion des Wasserdampfes ist = 0. Die einzelnen Moleküle des Wasserdampfes haben nicht bloß keine Neigung, sich gegenseitig festzuhalten, sie zeigen im Gegentheil das Bestreben, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. — Bei vielen Körpern ist auch die Bearbeitung, der sie unterworfen waren, von hervorragendem Einfluss auf ihre Cohäsion; geringe fremdartige Zusätze bewirken oftmals durchgreifende Aenderung in Bezug auf die Cohäsion. — So ist gehämmertes oder galvanisch niedergeschlagenes Kupfer dichter und fester als gegossenes. Schnell abgekühltes Glas ist spröde, d. h. es neigt zum Zerbrechen, langsam abgekühltes dagegen ist von besonderer Zähigkeit (Hartglas). — Bekannt ist ferner, dass ein geringer Gehalt des Eisens an Kohlenstoff die Eigenschaften desselben durchgreifend verändert: das weiche, zähe Schmiedeeisen wird dadurch zu elastischem Stahl oder sprödem Gusseisen. Eine minimale Verunreinigung des Zink durch Arsen verhindert das Ausziehen des ersteren zu Zinkdraht. — Gold, welches fremde Metalle enthält, verliert erheblich an Dehnbarkeit, die mit der Cohäsion gleichbedeutend ist.

Adhäsion. Während unter Cohäsion die Kraft verstanden wird, mit welcher sich die kleinsten Theilchen des nämlichen Körpers anziehen, bezeichnet man mit Adhäsion diejenige Kraft, mit welcher sich die kleinsten Theilchen verschiedener Körper anziehen. Diese Körper können entweder gleichartig oder ungleichartig sein, Bedingung ist nur, dass die Anziehung zwischen verschiedenen Individuen stattfindet. Die Adhäsion zwischen zwei Körpern ist um so stärker, in je mehr Punkten sie sich berühren. Bringt man z. B. zwei sehr fein geschliffene, möglichst ebene Platten zusammen, so haften sie sehr fest aneinander, trotzdem sie sich eigentlich nur an wenig Stellen berühren. Sind die Körper, welche man zusammenbringt, weich oder nachgiebig, so werden sich natürlich mehr Berührungspunkte erzielen lassen; solche Körper, z. B. Wachs, Pflaster, Harze etc., adhären deshalb viel stärker. Aehnliche günstige Verhältnisse liegen vor bei der Adhäsion zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten. Die letzteren sind im Stande, die ersteren an möglichst vielen Stellen zu berühren, die Adhäsion zwischen ihnen wird also recht stark sein. Doch kommt hierbei noch in Betracht, wie sich die Cohäsion der Flüssigkeit zu der Adhäsion des festen Körpers verhält. — Ist die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit grösser als die Cohäsion der Flüssigkeit, so tritt Benetzen ein (Beispiel: Wasser oder Alkohol und Glas), umgekehrt bleibt das Benetzen aus, wenn die Cohäsion der Flüssigkeit die Adhäsion zu dem festen Körper überwiegt (Beispiel: Quecksilber und Glas).

Es erklärt sich hieraus, dass Glas von Wasser benetzt wird, weil die Adhäsion des Glases die Cohäsion des Wassers überwiegt; Quecksilber hingegen benetzt Glas nicht, da die Cohäsion des Quecksilbers grösser ist als die Adhäsion des Glases. — Die günstigsten Verhältnisse für Adhäsion treten ein, wenn eine zwischen zwei feste Körper gebrachte Flüssigkeit später fest wird. Auf dieser letzteren Thatsache beruht das Leimen, Kleistern und Löthen.

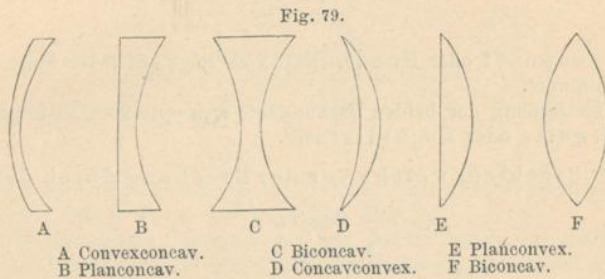
Auf Adhäsion ist auch die Thatsache zurückzuführen, dass Flüssigkeiten in engen Röhren keine horizontale Oberfläche besitzen. Bei den meisten Flüssigkeiten zeigt sich die Oberfläche concav gekrümmt, weil die den Glaswandungen zunächst befindlichen Flüssigkeitstheilchen stärker von der Adhäsion des Glases betroffen werden, als die mehr in der Mitte der Flüssigkeitssäule vorhandenen. — Quecksilber zeigt im Gegensatz hierzu eine convexe Oberfläche, weil die Cohäsion desselben die Adhäsion des Glases bei weitem überwiegt. Auf Adhäsion sind eine grosse Anzahl von Vorkommnissen des täglichen Lebens zurückzuführen: das Anhaften von Staub auf Wänden und Möbeln, das Schreiben und Zeichnen mit Tinte, Bleistift und Pastellfarben, das galvanische Vergolden und Versilbern etc., das Anhaften der Zinnfolie an den gewöhnlichen Spiegeln. Endlich auch das Adhären von Gasen an festen Körpern, z. B. von Luft an einem Zuckerstückchen, von Luft und anderen Gasen an Kohle u. s. w.

Attraction. Während Cohäsion und Adhäsion in möglichster Nähe wirkende Kräfte sind, verstehen wir unter Attraction diejenige Kraft, mit welcher alle Körper unter einander auch in bedeutender Entfernung sich anziehen. Es lässt sich experimentell nachweisen, dass alle Körper sich, wenn sie auch räumlich getrennt sind, gegenseitig anziehen. Die Grösse der Anziehung ist proportional der Masse der Körper und umgekehrt proportional der Entfernung der Körper. Beweis hierfür ist, dass Pendel in der Nähe von grossen Gebirgsmassen aus ihrer lothrechten Lage abgelenkt werden. — Indessen ist die Anziehungskraft aller irdischen Dinge verschwindend klein im Vergleich zu derjenigen Kraft, mit der die Erde alle auf ihr befindlichen Körper anzieht. Es kommt daher practisch für uns nur eine Art von Attraction in Betracht, nämlich diejenige Kraft, mit welcher die Erde alle irdischen Körper anzieht, d. h. die Schwerkraft oder Gravitation.

10. Microscop.

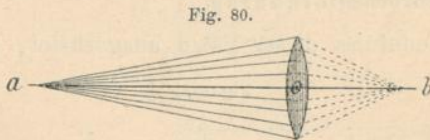
Unter diesem Namen verstehen wir Instrumente, durch welche wir in der Nähe befindliche kleine Gegenstände unseren Sehwerkzeugen wahrnehmbar machen können. Von der Lupe unterscheidet sich das Microscop dadurch, dass die erstere uns den Gegenstand selbst vergrößert zeigt, während wir bei dem Microscop das vergrößerte Bild des Objects betrachten. — Da die Microscope Combinationen von Linsen sind, so wollen wir uns zunächst mit den Wirkungen der letzteren auf das Licht beschäftigen.

Linsen sind von Kugelflächen begrenzte, sehr fein geschliffene Glaskörper. Man theilt sie ein in *convexe* (oder *Sammel-L.*) und



concave (oder *Zerstreuungs-L.*) und unterscheidet ausserdem noch mehrere Unterabtheilungen.

Es sollen hier namentlich die *biconvexen* Linsen (*F*) ins Auge gefasst werden. Diese sind in der Regel kreisförmig, aus Glas. In der Mitte der Linse liegt der optische Mittelpunkt *O* (Fig. 80). Die Centra der die Linsen begrenzenden Kugelflächen heissen die geometrischen Mittelpunkte der Linse. Die diese



genannten 3 Punkte verbindende gerade Linie bezw. ihre Verlängerung *ab* heisst die *optische Axe* (Fig. 80).

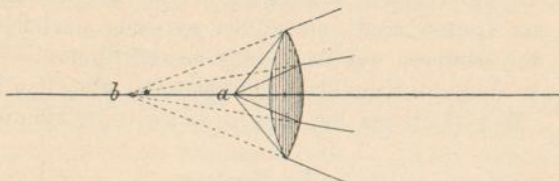
Satz: Alle Strahlen, welche von **einem** Punkte *a* ausgehen, werden durch Linsen so gebrochen, dass sie selbst, oder ihre rückwärtigen Verlängerungen sich wieder in **einem** Punkte *b* schneiden.

In Fig. 80 sind die von *a* kommenden Strahlen nicht sehr divergirend; sie werden daher von der Linse so gebrochen, dass sie sich jenseits derselben

im Punkte b schneiden. In b entsteht ein kleiner leuchtender Punct (das Bild), welcher auf einem Schirme aufgefangen werden kann (reelles Bild). In Fig. 81 dagegen sind die von a kommenden Strahlen stark divergirend; sie werden daher von der Linse nur weniger divergirend gemacht, so dass ihre rückwärtigen Verlängerungen sich in b schneiden. Das Auge sieht in b einen hellen Punct, der aber auf einem Schirm nicht aufgefangen werden kann (virtuelles Bild).

Satz: Der optischen Axe parallel gehende Strahlen¹⁾ schneiden sich nach der Brechung in **einem** Puncte. Dieser Punct

Fig. 81.

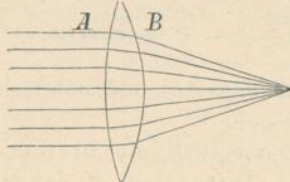


ist der Brennpunct oder Focus. Natürlich liegt auf jeder Seite der Linse je ein Brennpunct.

Die Entfernung der beiden Brennpuncte vom optischen Mittelpunct heisst die Brennweite oder Focaldistanz.

Satz: Strahlen, welche vor der Brechung durch den Brenn-

Fig. 82.

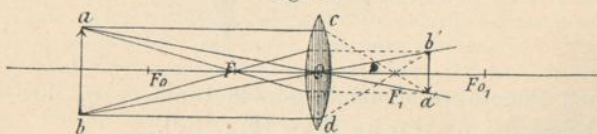


punct gingen, gehen nach der Brechung parallel der optischen Axe (Umkehrung des vorigen Satzes).

Satz: Ein Strahl, der durch den optischen Mittelpunct geht, geht **ungebrochen** hindurch.

Mit der Kenntniss dieser Sätze ausgerüstet, können wir die

Fig. 83.



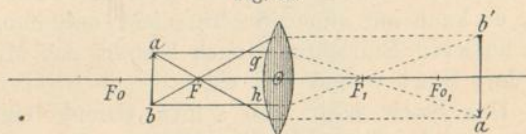
Lage des Bildes bestimmen, und zwar haben wir hierbei 3 verschiedene Fälle zu unterscheiden.

¹⁾ Man kann dieselben auffassen als von einem, unendlich weit entfernt liegenden Puncte ausgehend.

1. Der leuchtende Gegenstand ab liegt im Unendlichen¹⁾.

Wir ziehen vom Punkte a aus einen der optischen Axe parallelen Strahl ac bis zur Linse; derselbe muss nach der Brechung durch den Focus F_1 gehen. Hierauf legen wir vom Punkte a aus durch den Focus F einen Strahl bis zur Linse; derselbe muss nach der Brechung parallel der optischen Axe gehen und schneidet den ersten Strahl im Punkte a' . Ein durch den optischen Mittelpunkt von a ausgehender Strahl geht ungebrochen durch und trifft die beiden vorigen Strahlen auch in a' . Hier im Punkte a' also entsteht das Bild des Punktes a , die Pfeilspitze. — In der gleichen Weise verfahren wir vom Punkte b ausgehend und finden das Bild desselben in b' . In der nämlichen Weise können wir für jeden Punkt des leuchtenden Gegenstandes den zugehörigen Bildpunkt bestimmen und finden, dass das Bild des Pfeiles zwischen $a'b'$ zu liegen kommt. — Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse, zwischen Brennweite und doppelter²⁾ Brennweite umgekehrt und verkleinert (Fig. 83).

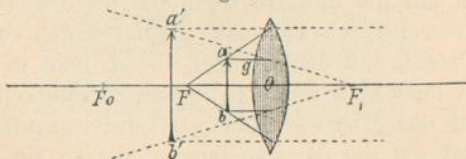
Fig. 84.



2. Der leuchtende Gegenstand ab liegt zwischen Brennweite und doppelter Brennweite (Fig. 84).

Wir ziehen vom Punkte a aus den der optischen Axe parallelen Strahl ag bis zur Linse; derselbe muss nach der Brechung durch den Brennpunkt F_1 in der Richtung nach a' gehen. Ferner legen wir von a aus durch den Brennpunkt F einen Strahl bis zur Linse. Dieser muss nach der Brechung parallel der optischen Axe gehen und schneidet den vorigen Strahl in a' . Hier also muss sich das Bild des Punktes a bilden. (Beweis dafür ist noch, dass der durch den optischen Mittelpunkt O von a aus gelegte Strahl auch in a' schneidet.) In gleicher Weise finden wir als Bildpunkt von b den Punkt b' . Das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse im Unendlichen, ist umgekehrt und vergrößert.

Fig. 85.



3. Der leuchtende Gegenstand ab liegt innerhalb der einfachen Brennweite (Fig. 85).

¹⁾ Als unendlich bezeichnet man hier jede Entfernung vom optischen Mittelpunkt, welche grösser ist als die doppelte Brennweite (s. folgende Fussnote).

²⁾ Unter doppelter Brennweite versteht man die der Brennweite entsprechende doppelte Entfernung vom optischen Mittelpunkte.

Wir ziehen in diesem Falle vom Punkte a aus den parallel der optischen Axe liegenden Strahl ag ; dieser geht nach der Brechung durch den Focus F_1 , seine rückwärtige Verlängerung nach a' hin. Alsdann legen wir von a aus einen Strahl durch F an die Linse. Nach der Brechung muss derselbe parallel der optischen Axe gehen; seine rückwärtige Verlängerung schneidet den vorigen Strahl in a' . Hier im Punkte a' also liegt die Spitze a des leuchtenden Pfeiles. Ebenso finden wir als Bildpunct für b den Punct b' ; das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Es liegt auf derselben Seite der Linse zwischen Brennweite und doppelter Brennweite, ist aufrecht und vergrössert und virtuell (kann nicht aufgefangen werden).

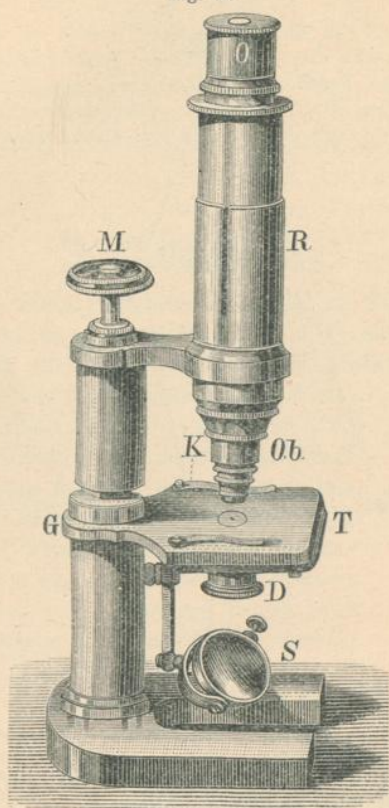
Verallgemeinernd lässt sich sagen: Liegen Gegenstand und Bild auf verschiedenen Seiten der Linse, so ist das Bild umgekehrt und reell, d. h. es kann auf einem Schirm etc. aufgefangen werden. — Liegen dagegen Gegenstand und Bild auf derselben Seite der Linse, so ist das Bild aufrecht und virtuell, d. h. es kann auf einem Schirm nicht aufgefangen werden.

Seiner äusseren Einrichtung nach besteht das Microscop zunächst aus dem Stativ und der eigentlichen optischen Vorrichtung. Das Stativ besitzt an seinem Grunde einen mit Blei ausgegossenen, in der Regel hufeisenförmigen Fuss, auf welchem eine Säule sich erhebt, welche bei G den Objecttisch T trägt. Unterhalb desselben ist ein nach allen Richtungen um seine Axe drehbarer Spiegel S angebracht. K sind Klammern, um das Object auf dem Objecttisch zu fixiren. Der obere Theil des Statives endigt in die federnde Hülse R , welche dazu dient, das eigentliche Microscoprohr festzuhalten und doch ein bequemes Verschieben desselben zu gestatten. M ist die sog. Micrometerschraube, durch welche man den oberen Theil des Statives dem Objecttische näher oder entfernter rücken kann. Um eine microscopische Untersuchung auszuführen, bringt man das möglichst feine und durchsichtige Object auf einen Objectträger von Glas, befeuchtet es mit etwas Wasser und bedeckt es mit einem Deckgläschen. Man legt nun das so vorbereitete Object auf die mittlere Oeffnung des Objecttisches — bei starker Vergrößerung schaltet man in diesen den Strahlensammler D ein — und stellt nun den Spiegel, indem man in das Microscop hineinsieht, so, dass man möglichst grosse Helligkeit erzielt. Alsdann stellt man das Microscoprohr erst durch sanftes Drehen und Schieben, zuletzt mit der Micrometerschraube so ein, dass man ein recht scharfes Bild bekommt. — Das erhaltene Bild ist vergrössert und umgekehrt.

Wenden wir uns nun zur inneren Einrichtung des Microscopes und zur Erklärung des optischen Vorganges. Das Microscoprohr ist eine cylindrische, innen geschwärzte Hülse, welche an ihrem unteren, verjüngten Ende mittels eines Schraubengewindes das Objectiv (Fig. 86) Ob trägt. Dieses ist im einfachsten Falle eine biconvexe Linse, meist aber ein System mehrerer Linsen, das aber

von gleicher Wirkung wie eine biconvexe Linse ist. In die obere Oeffnung der Hülse senkt man das Ocular *O* ein, welches im einfachsten Falle gleichfalls eine biconvexe Linse ist, in der Regel aber aus mehreren, ebenso wie eine einzige wirkenden, Linsen besteht. Um mit dem Microscop sehen zu können, müssen wir das Microscoprohr so einstellen, dass das Object zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Objectivs zu liegen kommt; es tritt dann der als Nr. 2 bezeichnete Fall ein: es entsteht auf der

Fig. 86.

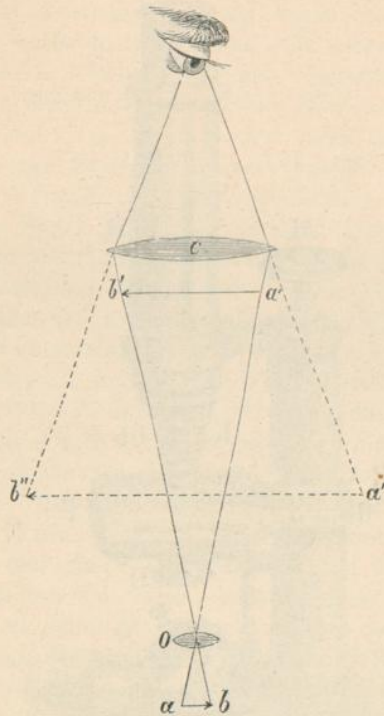


anderen Seite der Linse ein vergrößertes umgekehrtes Bild $a' b'$ hinter der zweiten Brennweite im Unendlichen. Die Dimensionen der Linsen und des Microscoprohres sind so gewählt, dass dieses vergrößerte Bild gerade innerhalb der Brennweite des Oculars liegt; indem wir das so erhaltene Bild, gleichsam durch eine Loupe, mit dem Ocular *C* betrachten, wird es nochmals vergrößert, es entsteht zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Oculars ein vergrößertes virtuelles Bild $a'' b''$ des ersten

Bildes, welches aber, da das Ocular nicht mehr umkehrend auf das erste Bild wirkt, umgekehrt bleibt.

Die heutigen Microscope sind nun allerdings bedeutend complicirter eingerichtet. Das Objectiv ist niemals eine einzige Linse, sondern eine Combination mehrerer Linsen, ein Objectivsystem. Verwendete man zu starken Vergrößerungen einzelne, stark gekrümmte Linsen, so würde man der Farbdispersion wegen farbig gesäumte Bilder erhalten. Dieser Uebelstand wird aufgehoben, wenn

Fig. 87.



man Linsensysteme benützt, die aus Crownglas- und Flintglaslinsen bestehen. Solche Systeme geben ungefärbte Bilder und heissen achromatische Systeme. Schon aus diesem Grunde also besteht das Objectiv stets aus mehreren Linsen; ausserdem aber lassen sich starke Vergrößerungen nur durch Combination mehrerer Linsen erreichen. Aus den gleichen Gründen besteht auch das Ocular stets aus mindestens 2 Linsen.

Prüfung des Microscopes. 1. Man ritzt in eine berusste Glasplatte mit einer feinen Nadel kleine Kreise ein und betrachtet diese mit dem Microscop. Die Ränder der Kreise müssen scharf sein, widrigenfalls liegen sphärische Aberration der Linsen vor.

2. Die Bilder dürfen keine blauen oder röthlichen Ränder zeigen, das Microscop muss also achromatisch sein.

3. Das Sehfeld muss eine ebene Fläche darstellen. Um dies zu constatiren, bringt man auf einen möglichst ebenen Objectträger etwas Lycopodium. Es müssen dann die an der Peripherie des Gesichtsfeldes liegenden Sporen ebenso deutlich sichtbar sein — sie dürfen nicht verzerrt erscheinen — wie die in der Mitte des Gesichtsfeldes liegenden.

Die Behandlung des Microscops muss natürlich darauf gerichtet sein, den guten Status quo zu erhalten. Man hüte sich, die Gewinde durch ungeschicktes Handhaben zu überdrehen. Ferner vermeide man es sorgfältig, die Linsen, namentlich das Objectiv, mit ätzenden Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Laugen, in Berührung zu bringen.

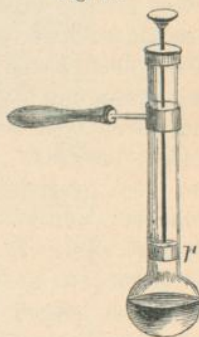
Das Abwischen der Linsen geschehe niemals mit Zeugstoffen, da diese die Gläser leicht ritzen können, sondern stets mit einem weichen ledernen Lappen. Hat sich im Innern der Linsensysteme Staub angesammelt, so sind dieselben sehr vorsichtig auseinander zu schrauben und mit einem feinen Pinsel zu säubern. Diese letztere Arbeit aber überlässt man am besten einem durchaus Sachkundigen.

11. Dampfmaschine.

Erhitzen wir Wasser in einem Gefäss, so beginnt es schliesslich zu sieden, d. h. es verwandelt sich in Wasserdampf, welcher entweicht. Wählen wir die Verhältnisse des Gefässes so, dass die Oeffnung, durch welche der gebildete Dampf entweichen kann, verhältnissmässig klein ist, so sehen wir, dass der Dampf mit merklicher Kraft ausströmt. Verstopfen wir die Oeffnung lose mit einem Pfropfen, so wird der letztere durch den austretenden Dampf herausgeschleudert. Es beruht dies darauf, dass das gleiche Gewicht Wasser in Dampfform einen viel grösseren Raum einnimmt, als in flüssigem Zustande, ferner darauf, dass die Gase und Dämpfe ungemein elastische Körper sind, welche, falls man ihrer Ausdehnung Hindernisse entgegensetzt, sich auf ein sehr vielmal kleineres Volumen zusammenpressen lassen, als sie unter gewöhnlichen Verhältnissen einnehmen. Beseitigt man das ihrer Ausdehnung entgegenstehende Hinderniss ganz oder theilweise, so suchen die zusammengepressten (gespannten) Dämpfe ihr ursprüngliches Volumen wieder einzunehmen und entweichen nun mit einer gewissen Kraft oder Spannung.

Bringen wir etwas Wasser in das nebenstehende Glasgefäss (Fig. 88), verschliessen dasselbe mit dem gut passenden Kolben *p* und erhitzen das Wasser über einer Flamme, so sehen wir sehr bald den Kolben in die Höhe steigen. — Der gebildete Wasserdampf, der ein grösseres Volumen einnimmt als das flüssige Wasser, hat

Fig. 88.



das Bestreben, sich auszudehnen, und treibt dabei den Kolben in die Höhe. — Entfernen wir nun die Flamme und kühlen das Glasgefäß mit kaltem Wasser ab, so bemerken wir, dass der Kolben sich senkt und in seine ursprüngliche Lage allmählig wieder zurückkehrt. Der Grund dafür liegt darin, dass die gebildeten Wasserdämpfe durch die Abkühlung wieder zu flüssigem Wasser, welches ein geringeres Volumen einnimmt, condensirt werden. Zwischen der Wasseroberfläche und dem Kolben bildet sich dabei ein luftverdünnter Raum. Es übt nun die äussere Luft einen Druck auf den Kolben p aus und treibt diesen in seine alte Lage zurück. Auf der Erkenntniss dieser einfachen Thatsachen beruht das Verständniss der Dampfmaschinen.

Das Verdienst der praktischen Einführung der Dampfmaschinen gebührt James Watt (geb. 1736), indessen waren schon lange vor ihm gelungene Versuche angestellt worden, den Wasserdampf als motorische Kraft zu benützen. — Es ist natürlich hier nicht der Ort, die gegenwärtig fast ins Unendliche ausgedehnte Verschiedenheit der Construction der Dampfmaschinen zu besprechen, das hier gegebene Bild kann nur ein schematisches sein.

Generell unterscheidet man die Dampfmaschinen als Niederdruckmaschinen und als Hochdruckmaschinen. Erstere arbeiten mit Dampf von geringerer, letztere mit Dampf von höherer Spannung. Indessen kann mit Maschinen beider Gattung der gleiche Kraft-effect erzielt werden, nur sind dann die Dimensionen der Niederdruckmaschinen bedeutender als die der Hochdruckmaschinen. — Ein beiden Arten gemeinsamer Theil ist der Dampfkessel, der zur Erzeugung der gespannten Dämpfe dient. Derselbe ist entweder aus Eisen oder Kupfer hergestellt und kann sehr verschiedene Gestalten besitzen. Wesentlich ist, dass der Kessel stark gebaut ist, um den gespannten Dämpfen genügenden Widerstand leisten zu können. Von Wichtigkeit ist ferner, dass das Feuer möglichst ausgenützt wird. Zu diesem Zwecke lässt man die brennenden Gase — bevor sie in den Schornstein abgeleitet werden — auf einem möglichst langen Wege den Kessel umspülen, indem man sie um denselben herumführt, oder aber man lässt sie wie bei der Lokomotive durch viele in dem Wasser befindliche enge eiserne Röhren hindurchstreichen (Siederohrkessel). — Um den Stand des Wassers im Kessel zu jeder Zeit bequem controliren zu können, ist an dem Kessel ein Wasserstandglas angebracht. Um Explosionen vorzubeugen, besitzt der Dampfkessel ein Sicherheitsventil. Dasselbe öffnet sich nach aussen und wird durch ein gewisses, angehängtes Gewicht verschlossen gehalten. Uebersteigt der Dampfdruck im Kessel dieses Gewicht, so wird das Ventil gehoben, es strömt der Ueberdruck von Dampf aus. — Um jederzeit über den im Dampfkessel vorhandenen Druck unterrichtet zu sein, ist am

Kessel ein Manometer angebracht. Neuerdings benützt man meist Federmanometer, welche den Druck mit Hülfe eines Zeigers direct in Atmosphären angeben. — Aus dem Kessel gelangt der entwickelte Dampf durch ein starkes, meist mit schlechten Wärmeleitern umgebenes Rohr, das Dampfrohr, nach dem Dampfcylinder (Fig. 89). In dem letzteren bewegt sich ein luftdicht passender Kolben auf und ab, dessen Führungsstange durch die oben den Cylinder abschliessende Stopfbüchse gleichfalls luftdicht hindurchgeht. Der vom Dampfzuleitungsrohr *D* kommende Dampf soll nun, um das Hin- und Herbewegen des Kolbens zu bewirken, abwechselnd einmal oberhalb, das anderemal unterhalb des Kolbens in den Cylinder eintreten. — Dies wird erzielt durch das sog. Schieberventil. (S. Fig. 89 a u. 89 b.)

Das Schieberventil oder die Steuerung ist zwischen Kessel und Dampfcylinder eingeschaltet und besteht aus einem kleinen

Fig. 89 a.

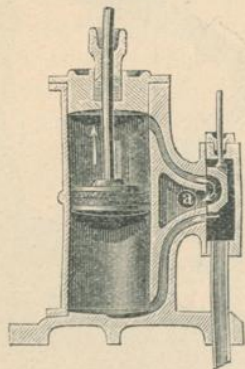
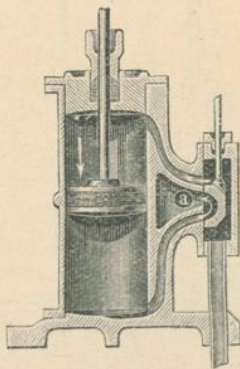


Fig. 89 b.

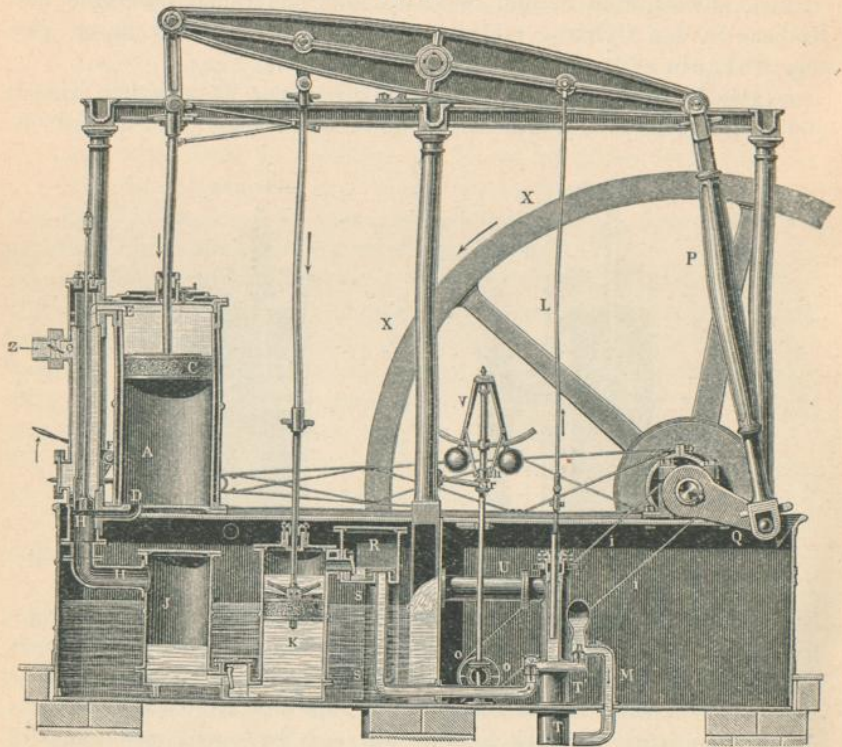


Kasten, der durch eine geringe Verschiebung das abwechselnde Eintreten des Dampfes in den oberen und den unteren Theil des Dampfcylinders ermöglicht. In Fig. 89 a steht das Schieberventil so, dass der von *D* einströmende Dampf unterhalb des Kolbens einströmt; der Kolben wird daher nach oben hin sich bewegen, während der oberhalb des Kolbens sich noch befindende Dampf nach *a* hin entweicht. In Fig. 89 b steht der obere Theil des Cylinders mit dem Dampfrohr *D* in Verbindung. Der Kolben wird also heruntergedrückt, der unterhalb des Kolbens aber befindliche Dampf durch *a* entweichen. Die Thätigkeit des Schieberventils wird von der Maschine selbst regulirt. Bei den Hochdruckmaschinen wird nun der jedesmal durch *a* zu entfernende Dampf direct in die Atmosphäre entlassen (hierfür wird unter allen Umständen mindestens 1 Atmosphäre Druck verbraucht). Bei den Niederdruckmaschinen dagegen (s. Figur 90) gelangt er nicht in die Luft, sondern durch

das Rohr *HH* in ein von kaltem Wasser ¹⁾ umflossenes Gefäß, den Condensator *J*. Während über dem einen Theile des Kolbens gespannte Dämpfe wirken, entsteht durch die Wirkung des Condensators am entgegengesetzten Theile ein luftverdünnter Raum. Und da dies sich abwechselnd auf jeder Seite wiederholt, so wird der Kolben im Cylinder auf und ab bewegt. Es handelt sich nun darum, die gleitende Bewegung des Kolbens in eine drehende umzuwandeln.

Dies geschieht dadurch, dass die Kolbenstange an dem einen

Fig. 90.



Ende eines gleicharmigen Hebels, des Balanciers, befestigt ist, während an dem anderen Ende des Hebels die Triebstange *P* oder die Pleuelstange angebracht ist, welche durch die Kurbel *Q* die Welle des Schwungrades *X* dreht und dieses in drehende Bewegung nach der Richtung des Pfeiles hin versetzt. Die jetzt vorhandene drehende Bewegung kann durch Uebertragungen (Zahnräder oder Transmissionen mit Riemen etc.) nach jeder beliebigen

¹⁾ Aus diesem Grunde verbrauchen Niederdruckmaschinen grosse Mengen von Kühlwasser.

Richtung hin mitgetheilt werden. Es erübrigt noch, einige wichtige Theile der Maschine kennen zu lernen.

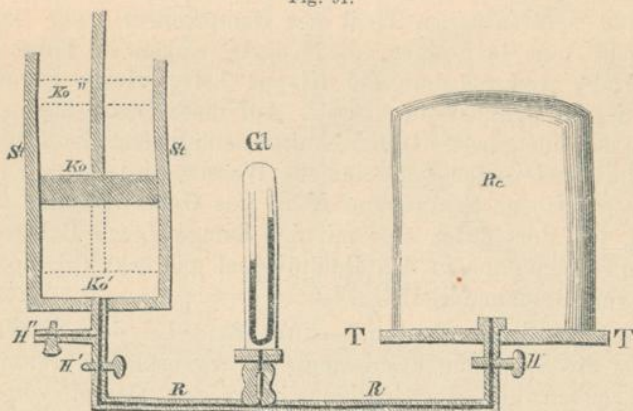
Das Schwungrad hat den Zweck, den Gang der Maschine gleichmässig zu gestalten (wie das Pendel der Uhr), und bildet ferner eine Art Reservoir von Kraft, welches die Maschine, selbst wenn der Dampf einen Augenblick abgesperrt ist, vermöge seiner Centrifugalkraft im Gange erhält. Es dient ferner dazu, die Kurbel Q , wenn sie in ihrem höchsten oder tiefsten Punkte (totten Punkten) steht, aus dieser Lage herauszubringen. — Eine andere Regulirung erfolgt durch den Centrifugalregulator V . Zwei schwere Metallkugeln hängen an einer senkrechten Axe, welche mit der Welle des Schwungrades durch den Riemen ii so verbunden ist, dass sie sich mit einer dieser entsprechenden Geschwindigkeit umdreht. Je schneller nun die Axe sich dreht, um so höher werden die beiden Metallkugeln durch die Centrifugalkraft gehoben. Dabei aber wirken sie durch ein Hebelsystem auf eine bei e befindliche Klappe und sperren einen Theil des Dampfrohres z ab. Die Maschine geht nun langsamer, die Kugeln sinken in Folge dessen etwas herab, wodurch nun die Klappe bei e wieder etwas mehr Dampf in dem Cylinder durchlässt. Auf diese Weise lässt sich die Maschine auf eine gewisse Durchschnittsleistung einstellen (reguliren). — Das im Condensator J gesammelte Wasser wird durch eine vom Balancier getriebene Saugpumpe K in das Gefäss R und, weil es warm ist, von dort durch eine mit der Stange L am Balancier angebrachte Druckpumpe in den Dampfkessel gedrückt (hierdurch Ersparniss von Brennmaterial).

Hochdruckmaschinen. — Während bei den Niederdruckmaschinen die Spannung des Dampfes 2 Atmosphären selten übersteigt, arbeiten die Hochdruckmaschinen mit Dampf von 4–10 Atmosphären Spannung. Man bedient sich ihrer, wenn man einen bedeutenden Effect mit einer wenig Raum beanspruchenden Maschine erreichen will und wenn Kühlwasser nicht in genügender Menge zur Verfügung steht. — Beispielsweise arbeiten alle Lokomotiven und die meisten gewerblichen Maschinen mit Hochdruck. Bei diesen fällt der Condensator weg, der benützte Dampf wird direct in die Luft entlassen. Das Eintreten des Dampfes und das Austreten desselben geschieht durch die sog. Steuerung, die genau wie das Schieberventil construirt ist. — Ist es unmöglich, ein Schwungrad anzubringen — wie bei den Lokomotiven — so benützt man zwei Cylinder, welche so arbeiten, dass die von der einen Kolbenstange in Bewegung gesetzte Kurbel gerade ihren grössten Krafteffect entfaltet, wenn die andere Kurbel auf ihren toten Punkten steht.

12. Luftpumpe.

Dieses von dem Magdeburger Bürgermeister Otto von Guericke 1650 erfundene Instrument dient dazu, die in einem abgeschlossenen Raume vorhandene Luft auszupumpen oder besser gesagt, möglichst zu verdünnen. — Sie besteht (Fig. 91) im Wesentlichen aus einem innen sehr gleichmässig geschliffenen, möglichst ebenen Cylinder *St*, welcher gewöhnlich der Stiefel genannt wird. Dieser steht durch ein Rohr *R* mit dem Teller *T*, einer aus geschliffenem Glase bestehenden, in der Mitte durchbohrten Glasplatte, in Verbindung. Auf den Teller ist aufgesetzt eine genau eben aufgeschliffene Glasglocke *Rc*, welche gewöhnlich der Recipient genannt wird. Dieser muss sich luftdicht auf den Teller aufsetzen lassen; da dies durch einen auch noch so guten Schliff niemals er-

Fig. 91.



reicht wird, so werden seine Ränder mit Talg eingefettet. — In dem Stiefel befindet sich ein sehr genau passender, auf und nieder beweglicher Kolben *Ko*. — Bei *H''*, *H'* und *H* befinden sich Hähne, welche den Zweck haben, abwechselnd einerseits die Verbindung des Instrumentes mit der äusseren Luft (*H''*), andererseits die Verbindung des Stiefels mit dem Recipienten (*H'* und *H*), abzusperrern oder zu vermitteln.

In den meisten Fällen wird es sich darum handeln, die Luft in dem Recipienten zu verdünnen. — Zu diesem Zwecke wird derselbe auf den Teller mit Hülfe von Talg luftdicht aufgesetzt, alsdann schliesst man Hahn *H'*, öffnet Hahn *H''* und drückt den Kolben in die mit *Ko'* bezeichnete Lage hinab. — Hierauf schliesst man Hahn *H''*, öffnet Hahn *H'* und *H* und zieht den Kolben in die Höhe bis *Ko''*. Da nun die Verbindung mit der äusseren Luft unter-

brochen ist, so würde in dem Stiefel ein luftleerer Raum entstehen. — Das lässt indessen die im Recipienten vorhandene Luft vermöge ihrer Elasticität nicht zu, vielmehr dehnt sie sich aus und erfüllt den ganzen Raum bis unter den Kolben Ko'' . Es ist nun klar, dass jetzt die in dem Apparate vorhandene Luft dünner sein muss als vorher, denn dieselbe Luftmenge, welche vorher den Recipienten und das Rohr bis zum Hahn H' erfüllt hatte, nimmt jetzt einen bedeutend grösseren Raum ein. — Man schliesst nun Hahn H' , öffnet Hahn H'' und lässt die im Stiefel befindliche Luft nach aussen entweichen, indem man den Kolben wieder nach unten in die Lage Ko' hinabdrückt. Hierauf wird Hahn H'' geschlossen, Hahn H' geöffnet und der Kolben wird in die Höhe gezogen. Es erfolgt nun eine abermalige Verdünnung der Luft, denn das gleiche Luftquantum, welches vorher den Recipienten und das Rohr bis zum Hahn H' erfüllt hatte, verbreitet sich jetzt bis unter den Kolben Ko'' . — Setzt man in dieser Weise das Auspumpen der Luft fort, so gelingt es, eine erhebliche Verdünnung der Luft im Recipienten hervorzubringen.

Apparate neuerer Construction besitzen an Stelle der beiden Hähne H'' und H' einen einzigen sog. Grassmann'schen Vierwegehahn, dessen Bohrungen so eingerichtet sind, dass er in der einen Stellung den Stiefel mit dem Recipienten in Verbindung setzt und die äussere Luft absperrt, in der anderen den Recipienten vom Stiefel absperrt, den Stiefel aber mit der äusseren Luft in Verbindung setzt. — Ausserdem besitzen viele Luftpumpen an Stelle eines Cylinders (d. h. Stiefel+Kolben) deren zwei (doppelwirkende). Dieselben sind dann so arrangirt, dass der eine Stiefel immer dann mit der äusseren Luft in Verbindung steht, während der andere mit dem Recipienten verbunden ist und umgekehrt. Bei solchen Luftpumpen wird die Bewegung der Kolben in der Regel durch eine Kurbel oder ein Schwungrad bewerkstelligt. Um den Grad der erreichten Verdünnung beurtheilen zu können, ist zwischen dem Stiefel und dem Recipienten ein kleinerer Recipient Gl dem Verbindungsrohr luftdicht eingefügt, welcher ein kleines Heberbarometer enthält. Aus dem Stande des Quecksilbers lässt sich dann ein Schluss auf die erreichte Verdünnung ziehen.

Vollkommene Luftleere lässt sich indess mit diesen Apparaten nicht erzielen, weil sich diese Pumpen nicht anders construiren lassen, als dass zwischen den Hähnen H'' und H' ein, wenn auch kleiner leerer Raum bleibt, — der sog. schädliche Raum —, der sich nach jeder Oeffnung des Hahnes mit unverdünnter atmosphärischer Luft füllt.

Sehr sinnreich, aber complicirt construirt ist die sog. französische Luftpumpe, welche nur einen Cylinder besitzt, aber trotzdem doppelt wirkend ist, weil bei ihr der Kolben in der Mitte des ganz geschlossenen Cylinders angebracht ist und sich von da aus

nach den beiden Enden bewegt. Dieses Instrument hat an Stelle der Hähne Ventile. Doch lässt sich auch mit dieser eine vollkommene Luftleere nicht erzeugen, weil der schädliche Raum auch hier von Einfluss ist, ausserdem die Ventile nur bis zu einem gewissen Grade der Luftverdünnung gehörig functioniren.

Die Quecksilberluftpumpe von Geissler ist das gegenwärtig vollkommenste Instrument. Hier ist der Kolben durch eine Quecksilbersäule ersetzt und dadurch, dass man das Quecksilber bis durch den Vierwegehahn durchtreten lassen kann, kommt es nicht zur Bildung eines schädlichen Raumes. Mit diesem Instrument gelingt es, einen Raum — nach unseren Begriffen natürlich — völlig luftleer zu pumpen. Man hat gegenwärtig auch automatisch arbeitende Quecksilberluftpumpen construiert.

Bis vor Kurzem dienten die Luftpumpen vorzüglich dazu, das Vorhandensein von Luft und den von dieser ausgeübten Druck experimentell zu beweisen. — Die hauptsächlichsten zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind nachstehende:

1. Die Magdeburger Halbkugeln. Zwei genau aufeinander passende Halbkugeln, welche bei *H* (Fig. 92) einen luftdicht schliessenden Hahn besitzen und deren jede mit einer Handhabe versehen ist, werden luftleer gepumpt. Der Druck, den die äussere Luft auf dieselben ausübt, ist nun so gross, dass sie sich nur mit grosser Gewalt voneinander trennen lassen.

Fig. 92.



O. v. Guericke benützte auf dem Reichstage zu Regensburg in Gegenwart des Kaisers Halbkugeln, die den Durchmesser einer Elle hatten; 16 Pferde waren nicht im Stande, dieselben auseinander zu reissen.

2. Das Fallen von Körpern im luftleeren Raume findet für alle in der gleichen Zeit statt.

3. Das Erlöschen von Kerzen, Ersticken von Thieren.

4. Ein in Gang gebrachtes Läutewerk bringt keinen oder nur schwachen Schall hervor.

5. Das Zerspringen von Glasplatten durch den äusseren Luftdruck; das Hindurchpressen von Quecksilber durch Buchsbaumholz (Quecksilberregen).

6. Das Anschwellen und Platzen einer nur wenig Luft enthaltenden Blase unter dem Recipienten.

7. Das Sieden von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur im luftverdünnten Raume.

Neuerdings hat die Luftpumpe aber auch hervorragende praktische Anwendung gefunden. In den elektrischen Glühlämpchen wird ein in einer luftleeren Glasglocke vorhandener Kohlenbügel zum Glühen gebracht. — Die Verwendung der Glühlämpchen ist erst dadurch ermöglicht worden, dass man mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe im Stande ist, diese kleinen Lämpchen so zu sagen luftleer zu pumpen. Blicke in denselben Sauerstoff, so würde der Kohlenbügel bei der Glühtemperatur eben einfach zu Kohlensäure verbrennen.

13. Aggregatzustände.

Die Materie besteht aus Atomen. — Durch Vereinigung der Atome miteinander entstehen die Moleküle, in denen die Atome durch die chemische Verwandtschaft (Affinität) zusammengehalten werden. Die Moleküle ihrerseits besitzen gleichfalls noch anziehende Kräfte; sie vermögen sich kraft der ihnen innewohnenden Cohäsion zu grösseren Gruppen zu vereinigen. Das Resultat dieser Vereinigung sind die irdischen Körper.

Bei der Vereinigung der Moleküle zu körperlichen Individuen ist jedoch nicht blos die Cohäsion zu berücksichtigen, welche die Verbindung der Moleküle bewirkt, vielmehr wirkt dieser Kraft eine andere geradezu entgegen, die Expansivkraft, welche höchst wahrscheinlich mit der Wärme im engsten Zusammenhange steht. Als das Resultat dieser sich entgegen arbeitenden Kräfte sehen wir, je nachdem die eine oder die andere vorwaltet, dass Körper der nämlichen chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Zuständen vorkommen können, welche wir Aggregatzustände nennen. — Wir unterscheiden 3 Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen.

Im festen Zustande ist ein Körper, dessen Theilchen sich nur durch Anwendung einer grösseren Kraft voneinander trennen lassen, der demnach ein selbständiges Volumen und eine selbständige Gestalt besitzt. — Im festen Aggregatzustande sind die einzelnen Moleküle sich möglichst nahe gerückt, es überwiegt daher die Cohäsion ganz bedeutend über die Expansivkraft (Wärme), welche das Bestreben hat, die Moleküle voneinander zu entfernen.

Flüssig ist ein Körper, dessen Theilchen unter einander zwar einen gewissen Zusammenhang haben, sich aber durch Anwendung sehr geringer Kraft verschieben lassen. — Flüssige Körper haben zwar selbständiges Volumen, aber keine selbständige Gestalt. — Vielmehr nimmt jede Flüssigkeit stets die Gestalt desjenigen Behälters an, in dem sie sich gerade befindet.

Im flüssigen Zustande halten sich Cohäsion und Expansivkraft beinahe das Gleichgewicht, doch überwiegt die erstere ein wenig, was man an der Fähigkeit von Flüssigkeiten, Tropfen zu bilden, sehen kann.

Luftförmig ist ein Körper, dessen Theilchen sämmtlich das Bestreben haben, sich auszubreiten; daher sind seine Theilchen sehr leicht zu verschieben. Sie haben aber keinen Zusammenhang unter einander, sondern breiten sich in jedem Raume aus, so dass luftförmige Körper weder ein bestimmtes Volumen, noch eine selbständige Gestalt besitzen. Im luftförmigen Zustande ist die Co-

häsion der Moleküle = Null, es überwiegt die molekulare Abstossung.

Die meisten der uns bekannten Körper kommen in allen drei genannten Zuständen vor; ja theoretisch müssen wir annehmen, dass alle Körper in drei Aggregatzuständen vorkommen können, obgleich das für viele Körper erst noch zu beweisen ist. So ist es z. B. bisher noch nicht gelungen, den Kohlenstoff zu verflüssigen oder zu vergasen. — Umgekehrt giebt es flüssige Körper, welche sehr schwer oder — wie Alkohol — noch gar nicht in festen Zustand gebracht werden konnten.

Aenderung des Aggregatzustandes. Der Zustand, in welchem ein Körper sich befindet, ist abhängig von der Temperatur, welche er besitzt. Doch verhalten sich in Bezug auf diese die verschiedenen Körper nach der Art ihrer chemischen Natur sehr verschieden. Viele sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest (Schwefel), andere bedürfen zum Festwerden einer erheblichen Temperaturerniedrigung (Quecksilber — 40°), ebenso ist die Temperaturerhöhung, welche verschiedene feste Körper bedürfen, um in den flüssigen oder gasförmigen Zustand übergeführt zu werden, eine sehr verschiedene.

Der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, das Schmelzen eines Körpers, beruht darauf, dass durch die zugeführte Wärme die Cohäsion der einzelnen Moleküle überwunden wird. Von den bekannten festen Körpern können sehr viele in flüssigen Zustand gebracht werden, z. B. die meisten Metalle. Als unschmelzbar gelten bisher der Kohlenstoff, Calciumoxyd u. a. Nicht geschmolzen werden können ferner solche Körper, welche beim Erhitzen chemische Zersetzung erleiden, z. B. Kohlehydrate (Zucker, Cellulose) u. a.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht, nennt man seinen Schmelzpunkt. Derselbe ist für die meisten Körper ein ganz bestimmter und identisch mit dem Erstarrungspunkt, d. h. mit der Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper wieder fest wird. Bei vielen Körpern ist der Uebergang vom festen Zustande in den flüssigen ein plötzlicher, z. B. bei Eis, bei manchen Körpern ist dieser Uebergang ein allmählicher. Sie gerathen vor dem Schmelzen in einen Zustand der Erweichung. Das ist z. B. der Fall bei den Fett- und Wachsarten. Das Gleiche findet aber auch statt bei einigen Metallen, z. B. Eisen, Platin und ist für deren Bearbeitung von der grössten Bedeutung. Das Schweißen des Eisens z. B. beruht darauf, dass zwei rothglühende, erweichte Eisenstücke durch Hämmern zu einem einzigen so zu sagen zusammengeknetet werden können. — Auffallend ist, dass einige Metalllegirungen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als der Schmelzpunkt der einzelnen in ihnen enthaltenen Metalle. So schmilzt das *Rose'sche* Metall (aus Bismuth, Blei und Zinn) bei 94° , das *Wood'sche* Metall (aus Wismuth, Cadmium, Blei und Zinn) schon bei 65° (s. S. 225).

In manchen Fällen ist die Wärme allein nicht im Stande, die Verflüssigung eines Körpers zu bewirken, sie gelingt jedoch durch Anwendung von Lösungsmitteln. — Wasser z. B. löst Kochsalz auf, indem die Moleküle des Wassers diejenigen des Kochsalzes auseinander drängen. Hier also vertritt die chemische Affinität die Wärme. — Bisweilen zeigen auch Mischungen von festen Körpern die Neigung, sich zu verflüssigen. — Da beim Verflüssigen

Wärme verbraucht wird, so tritt in diesen Fällen oftmals eine sehr starke Abkühlung ein. Auf dieser Thatsache beruht die Wirkung der sog. Kältemischungen:

		Die Temperatur sinkt
1 Th. Schnee mit 1 Th. Kochsalz	von	0° bis -18°
1 " " " 1 " kryst. Chlorcalcium	"	0° " -45°
1 " " " 2 " " "	"	-18° " -55°

Die Abkühlung wird dadurch hervorgebracht, dass bei dem Verflüssigen fester Körper Wärme verbraucht wird, welche der Umgebung entzogen wird.

Der Uebergang in den gasförmigen Zustand. Das Verdampfen ist an eine bestimmte Temperatur nicht gebunden. Nicht blos flüssige, sondern auch feste Körper können bei jeder Temperatur (Eis verdampft noch unter 0° C.) sich verflüchtigen. — Findet die Verdampfung allmählig und bei mittlerer Temperatur statt, so nennt man sie Verdunstung. — Durch Zufuhr von Wärme wird die Verdampfung beschleunigt, und wird im höchsten Stadium Sieden genannt. Fassen wir einmal die Verhältnisse beim Wasser ins Auge. Wenn wir Wasser erwärmen, so können wir dessen Temperatur bis auf 100° C. steigern. — Um dieses Wasser von 100° C. in Dampf von derselben Temperatur (100° C.) zu verwandeln, müssen wir noch eine erhebliche Wärmemenge zuführen (Verdampfungswärme genannt). Es scheint hier Wärme einfach zu verschwinden, und man nannte diese Verdampfungswärme früher latente Wärme. Um 1 g Wasser von 100° C. in Dampf von 100° C. zu verwandeln, wird so viel Wärme verbraucht, als erforderlich wäre, um 536 g Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen (536 Calorien). Die latente Wärme des Wasserdampfes ist daher 536. — Das Verschwinden der Wärme ist demnach darauf zurückzuführen, dass dieselbe zur Leistung einer mechanischen Arbeit verbraucht wird, nämlich dazu, die einzelnen Moleküle des Wassers möglichst weit voneinander zu entfernen. Das Sieden findet statt, wenn die Spannung der entwickelten Dämpfe den Druck der äusseren Atmosphäre zu überwinden im Stande ist. Aus diesem Grunde erfolgt das Sieden unter vermindertem Drucke bei erheblich niedriger Temperatur (Vacuumapparate); umgekehrt aber kann das Sieden durch gesteigerten Druck erheblich verzögert werden (Papin'scher Topf, Dampfkessel). Flüssigkeiten, deren Siedepunkt sehr niedrig liegt, z. B. Aether, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, flüssiges Ammoniak, flüssige schweflige Säure, flüssige Kohlensäure u. a. entziehen, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, ihrer Umgebung die zum Verdampfen nöthige Wärme und erzeugen dadurch Abkühlung. Hierauf beruht das Kältegefühl, welches auf der menschlichen Haut verdampfender Aether hervorbringt, ferner die Anwendung flüssigen Ammoniaks und flüssiger schwefliger Säure zur Eisfabrikation, die Benützung der flüssigen und festen Kohlensäure zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen.

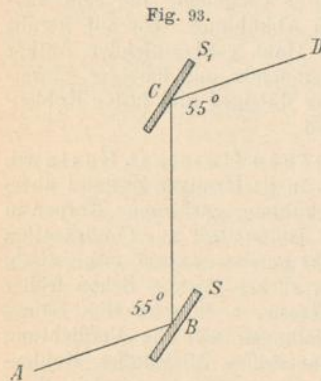
Der Uebergang aus dem gasförmigen in flüssigen Zustand. Wenn flüssige Körper durch Zufuhr von Wärme in gasförmigen Zustand übergehen, so wird man erwarten können, durch Abkühlung gasförmige Körper in flüssigen Zustand überzuführen. — Ein anderes Hülfsmittel zur Condensation von Gasen ist gesteigerter Druck. Derselbe wirkt gewissermassen mechanisch, indem er die entfernten Moleküle einander näher rücken lässt. — Schon früher hatte man durch hohen Druck eine Reihe von Gasen, z. B. schweflige Säure, Chlor, Ammoniak verdichten gelernt. Nicht gelungen war die Verdichtung einiger anderer Gase, z. B. des Wasserstoffes, Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes u. a. Diese wurden daher früher zu den sog. permanenten d. h. nicht verdichtbaren Gasen gerechnet. Seitdem jedoch erkannt worden war, dass die Condensation der Gase nicht blos an einen bestimmten Druck, sondern auch an eine bestimmte (kritische) niedrige Temperatur gebunden ist, hat man

inzwischen gelernt, auch die sog. permanenten Gase zu verflüssigen. — Der Sauerstoff z. B. wurde bei -140°C . durch einen Druck von 525 Atmosphären verflüssigt. Erreicht man diese niedrige Temperatur nicht, so gelingt die Verflüssigung des Sauerstoffes auch durch viel stärkeren Druck nicht. — Während beim Uebergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand Wärme gebunden wird, wird beim Uebergang eines gasförmigen Körpers in den flüssigen Zustand umgekehrt Wärme frei. Verwandeln wir 1 g Wasserdampf von 100°C . durch Abkühlung in Wasser von 100°C ., so wird so viel Wärme frei, als genügen würde, um 536 g Wasser von 0°C . auf $+1^{\circ}\text{C}$. zu erwärmen. Es wird also hier genau dieselbe Wärmemenge wieder frei, welche erforderlich war, um Wasser von 100° in Dampf von 100° zu verwandeln.

Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand. Das Erstarren ist im Allgemeinen unabhängig vom Druck, dagegen abhängig von der Temperatur. Das Erstarren eines Körpers findet in der Regel bei dem nämlichen Temperaturgrade statt, bei welchem der starre Körper schmilzt, das Wasser beispielsweise erstarrt bei 0°C . Unter gewissen Bedingungen aber, nämlich wenn man jede Erschütterung vermeidet, kann man einen Körper bedeutend unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen, ohne dass er fest wird. Die geringste Bewegung, namentlich aber eine Berührung mit einem festen Körper gleicher Art genügt dann, um die ganze Masse plötzlich erstarren zu machen. — Das Erstarren ist in der Regel mit einer Volumenvergrößerung und stets mit Abgabe von Wärme verbunden. — Kühlt man Wasser vorsichtig auf -7° ab und bringt dann ein Thermometer hinein, so zeigt es nach dem Erstarren des Wassers sofort die Temperatur 0° . — Auf solche Abgabe von Wärme ist auch der Umstand zurückzuführen, dass vom Krystallwasser befreite Salze, z. B. Ferr. sulfur. sicc. u. a. beim Zusammenbringen mit Wasser Erwärmung verursachen. Hierbei wird eben Wasser chemisch gebunden und giebt bei dem Uebergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand seine latente Wärme ab.

14. Polarisation.

Lässt man auf einen Spiegel S von schwarzem Glase (Fig. 93) unter einem Einfallswinkel von 55° einen Lichtstrahl AB auffallen, so wird derselbe in der Richtung BC reflectirt und trifft einen zweiten Glas-Spiegel S_1 , dessen Ebene der des ersten Spiegels parallel ist. Der auffallende Strahl wird gleichfalls unter einem Winkel von 55° nach D hin reflectirt. — Ist der Spiegel S einer erleuchteten Fläche, z. B. einer weissen Wolkenschicht, zugekehrt, so wird ein von D nach S_1 sehender Beobachter diesen Spiegel erleuchtet sehen, weil die Reflexionsebenen beider Spiegel ABC und BCD zusammenfallen. — Dreht man jetzt, während der Spiegel S feststehen bleibt, den Spiegel S_1 um den Strahl BC als Axe so, dass der Einfallswinkel stets derselbe bleibt, so beginnt sich das Gesichtsfeld bei S_1 zu verfinstern



und erscheint nach einer Drehung von 90° völlig dunkel, weil jetzt die Reflexionsebenen beider Spiegel aufeinander senkrecht stehen. — Bei weiterer Drehung hellt sich das Gesichtsfeld wieder auf und erreicht nach einer Umdrehung von 180° seine ursprüngliche Helligkeit. Nach einer Drehung von 270° ist es wieder vollkommen dunkel. Ein Lichtstrahl also, welcher von Glas unter einem Winkel von 55° reflectirt wird, zeigt von gewöhnlichem Lichte abweichende Eigenschaften, indem er bei der zweiten Reflexion in der Richtung der ersten Reflexionsebene ein anderes Verhalten zeigt, als in der auf dieser senkrecht stehenden Ebene. So verändertes Licht nennt man polarisirtes Licht. Die Ebene, in welcher das Licht polarisirt ist, nennt man die Polarisationsebene, der Winkel, unter welchem der Strahl reflectirt werden muss, um die genannten Eigenschaften zu zeigen, heisst der Polarisationwinkel. Derselbe beträgt für Glas 55° . Erfolgt die Reflexion unter einem anderen Winkel, so ist die Polarisation unvollständig, d. h. bei senkrecht aufeinander stehenden Reflexions-

Fig. 94.

Schwingungen
eines gewöhnlichen
Lichttheilchens.

Fig. 95.

Schwingungen
polarisirter
Lichttheilchen.

ebenen tritt wohl Verminderung der Helligkeit des Spiegels S_1 , nicht aber vollständige Verdunkelung ein.

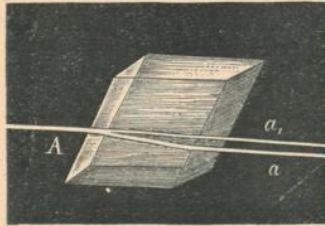
Die Verschiedenheit des polarisirten Lichtes von dem gewöhnlichen erklärt man sich durch die verschiedenartigen Schwingungen der einzelnen Aethertheilchen. Während nämlich die Aethertheilchen gewöhnlichen Lichtes nach allen Richtungen im Raume schwingen (Fig. 94), fällt, so nimmt man an, die Schwingungsebene der Aethertheilchen bei polarisirtem Lichte mit der Polarisationsebene zusammen, oder beide stehen aufeinander senkrecht (Fig. 95).

Alle durchsichtigen Krystalle, welche nicht dem regulären System angehören, haben die wichtige Eigenschaft, einen in ihr Inneres eindringenden Lichtstrahl in zwei Strahlen, den ausserordentlichen und den ordentlichen zu zerlegen.

Diese Erscheinung beobachtet man am besten am Kalkspath in nachfolgender Weise: — Man lässt auf einen klaren Kalkspathkrystall, welchen man in einem verdunkelten Zimmer aufstellt, durch eine kleine Oeffnung im Fensterladen mittels eines Heliostatenspiegels einen Sonnenstrahl auffallen und bläst vor und hinter den Krystall Tabaksdampf. Da der Krystall im Innern nie ganz durchsichtig ist,

so kann man den Gang des Lichtstrahles innerhalb und ausserhalb des Krystalles genau beobachten und sieht nun die durch Fig. 96 veranschaulichte Erscheinung. — Der Strahl A zerlegt sich im Inneren des Krystalles in den stärker gebrochenen ordentlichen Strahl a und den schwächer gebrochenen ausserordentlichen a_1 . Untersucht man die austretenden Strahlen a und a_1 , so findet sich, dass beide polarisirt sind, und zwar stehen ihre Polarisirungsebenen senkrecht aufeinander.

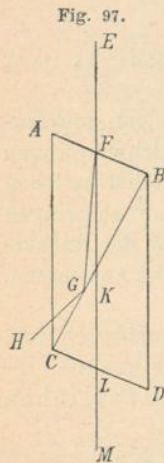
Fig. 96.



Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei anderen Krystallen. Der Turmalin z. B. zerlegt gleichfalls einen durch ihn gehenden Lichtstrahl in zwei; zugleich aber wird der ordentliche Strahl vollständig absorhirt und nur der ausserordentliche hindurchgelassen. —

Es wurden daher Turmalinplatten zu Polarisationszwecken benutzt (Turmalinzange). Indessen erwies sich der Turmalin seiner starken Färbung wegen für viele Zwecke als ungeeignet. Viel zweckmässiger musste die Benutzung von Kalkspathkrystallen sein, sobald es gelang, einen der beiden polarisirten Lichtstrahlen zu entfernen. — Dieses Problem wurde von Nicol gelöst.

Nicol'sches Prisma. — Nicol schnitt einen Kalkspathkrystall $ABCD$ in der Richtung BC durch und kittete beide Schnittflächen mit Canadabalsam wieder zusammen. Die Richtung der Schnittfläche hatte er so gewählt, dass der ordentliche Strahl FG durch Reflexion an der Canadabalsamschicht nach GH abgelenkt und so beseitigt wird, während der ausserordentliche Strahl KL fast ungebogen nach LM hindurchgeht. Diese sinnreiche Einrichtung wurde ihrem Erfinder zu Ehren „Nicol'sches Prisma“ genannt. — Diese Instrumente sind nicht blos bequeme Mittel, polarisirtes Licht zu erzeugen, sondern auch sehr geeignet, polarisirtes Licht von nichtpolarisirtem zu unterscheiden.

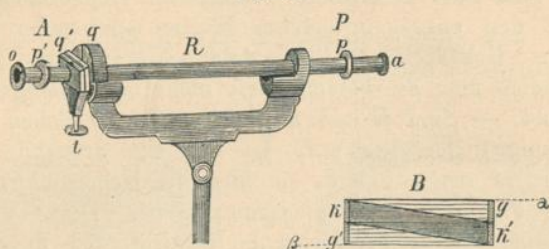


Eine Reihe von festen Körpern, namentlich Krystallen, z. B. Bergkrystall, Gips, Weinsäure, weinsäure Salze und andere, ebenso manche Flüssigkeiten und Lösungen, z. B. viele ätherische Oele, Zuckerlösungen, Dextrinlösungen haben die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken oder zu drehen. — Die Drehung kann entweder nach rechts oder nach links erfolgen. — Da die Art und die Intensität der Ablenkung für die meisten Körper charakteristisch ist, so ergiebt sich daraus, dass man durch Bestimmung dieser Ablenkung viele Körper nach ihrer Art und Quantität be-

stimmen kann. — Practisch kommt namentlich die Bestimmung von Zucker haltenden Flüssigkeiten in Betracht. Für diese hat man Apparate construiert, welche den Zuckergehalt einer Flüssigkeit direct in Procenten abzulesen gestatten und Saccharimeter genannt werden. — Das gebräuchlichste ist das Saccharimeter von Soleil.

Die zu untersuchende möglichst farblose, vollkommen klare Flüssigkeit ist in dem durch Glasplatten beiderseitig geschlossenen Glasrohr R enthalten. — Bei p befindet sich ein Nicol'sches Prisma,

Fig. 98.

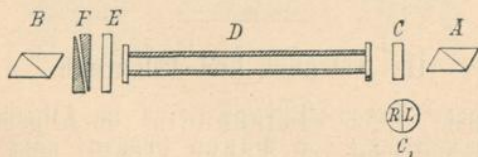


der Polarisator, welcher das durch a eintretende Licht polarisirt. Auf der entgegengesetzten Seite des Apparates liegt die von p' q' und q gebildete analysirende Vorrichtung, durch welche der Grad der Drehung festgestellt wird. o ist das Ocular, ein kleines Fernrohr, durch welches die Vorgänge im Apparat beobachtet werden, und t eine Triebsschraube, welche die sogleich zu besprechenden Quarzplatten in Bewegung setzt.

Etwas deutlicher ist die innere Einrichtung eines Saccharimeters aus nachfolgender Figur zu ersehen.

A ist ein Nicol'sches Prisma, der Polarisator, welcher be-

Fig. 99.



stimmt ist, das ihn passirende Licht zu polarisiren. B ist gleichfalls ein Nicol'sches Prisma, der Analysator. — Stellt man beide Prismen so zu einander ein, dass ihre Polarisations Ebenen senkrecht aufeinander stehen, so würde das Gesichtsfeld vollständig dunkel erscheinen. — Nun ist aber bei C eine Quarzplatte eingeschoben, welche, wie in C_1 veranschaulicht ist, aus zwei halbkreisförmigen rechts und links drehenden Quarzplatten besteht. Diese bewirken durch Interferenz, dass bei gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld nicht

dunkel, sondern in der sog. Uebergangsfarbe (roth) gefärbt erscheint. — Schaltet man nun in den Apparat eine drehende Flüssigkeit, in das Rohr *D* eingefüllt ein, so giebt sich das geringste Drehungsvermögen derselben durch eine veränderte Färbung zu erkennen, indem die eine Hälfte des Gesichtsfeldes in Roth, die andere in Blau (oder Grün) übergeht. Man könnte nun die Uebergangsfarbe durch Drehung des Analysators *B* wiederherstellen. — Indessen besitzen diese Apparate hierzu eine andere Vorrichtung in *F* und *E*. Es ist nämlich *E* eine Platte von rechtsdrehendem Quarz, *F* dagegen sind zwei keilförmige Platten von linksdrehendem Quarz, welche mit den entgegengesetzten Kanten aneinander liegend zusammen eine linksdrehende Platte bilden, deren Dicke veränderlich ist, je nachdem man die beiden Keile mehr oder weniger übereinander schiebt. — Sind *E* und *F* gleich dick, so heben sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Ist nun eine drehende Flüssigkeit in den Apparat eingeschaltet, so wird die Uebergangsfarbe durch Verstellung der Platten *F* wiederhergestellt. Diese Verschiebung wird durch eine Mikrometerschraube bewirkt und durch eine am Apparat angebrachte Scala, welche bei diesen Apparaten den Procentgehalt an Zucker direct abzulesen gestattet, den Nonius, gemessen.

Diese Saccharimeter sind nur für Zuckertösungen eingerichtet. — Bei den für allgemeine Zwecke eingerichteten Polarisationsapparaten wird die Drehung in Graden angegeben, aus denen sich dann durch Rechnung und durch beigegebene Tabellen der Gehalt gleichfalls bestimmen lässt.

15. Apparate zur Maassanalyse

siehe S. 523.

16. Telephon und Telegraph.

1. Telephon. Unter „Telephonie“ im Allgemeinen versteht man die Uebermittlung von Tönen (Tönen, aber nicht Sprachlauten) nach mehr oder weniger entfernten Orten auf elektrischem Wege; der hierzu benutzte Apparat heisst „Telephon“. Ein Apparat, welcher im Stande ist, Sprachlaute zu übermitteln, heisst Fernsprecher. Nicht jedes Telephon kann Sprachlaute übermitteln, aber ein Fernsprecher ist im Stande, Töne jeder Art zu überbringen.

Ein Ton wird in seiner Eigenart völlig wiedergegeben, wenn die Höhe (Anzahl der in einer Zeiteinheit gemachten Schwingungen), Fülle (bedingt durch die Weite — Amplitude — der Wellen) und

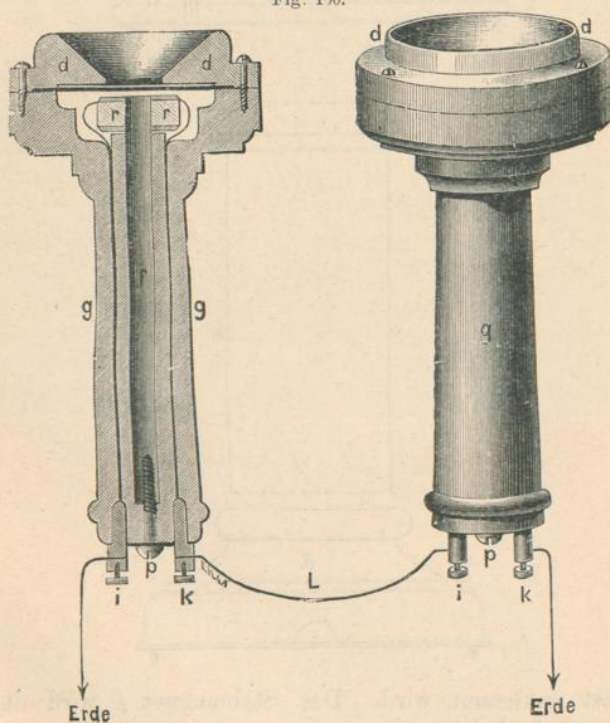
die Klangfarbe (bedingt durch die Form der Wellen) die nämlichen sind. Dieses Problem zu lösen ist nunmehr gelungen.

Das erste Telephon bzw. der erste Fernsprecher wurde 1861 bis 1863 von dem Oberlehrer Philipp Reis in Friedrichsdorf bei Homburg v. d. H. construirt, doch erst in der von James Bell 1877 construirten Form war das Telephon zu einer solchen Vollkommenheit gelangt, dass es in den Dienst des Verkehrswesens ganz allgemein eingestellt werden konnte.

Telephon von Bell.

Um die Einrichtung des Telephons zu verstehen, muss man sich dasselbe zunächst in seiner einfachsten Form vorstellen und jeder

Fig. 190.

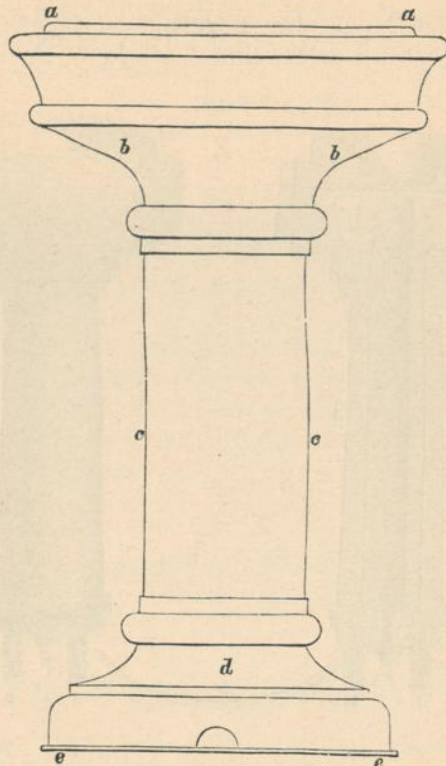


Zuthat entkleiden. Man muss insbesondere die Vorstellung aufgeben, es gehöre zu einer Telephoneinrichtung unbedingt eine elektrische Batterie; das ist keineswegs der Fall.

In obenstehender Fig. 190 sind zwei Telephone gezeichnet, das eine im Durchschnitt, das andere in der Ansicht; beide stehen durch die Leitung *L* miteinander in leitender Verbindung, die Rückleitung wird durch die Erde vermittelt.

In dem im Durchschnitt gezeichneten Telephon ist f ein Stabmagnet, welcher an seinem oberen Ende mit einer Rolle isolirten Kupferdrahtes r umgeben ist, dessen Enden in die Klemmschrauben i und k hinablaufen. Die letzteren dienen dazu, das Telephon in die Leitung L und in die Rückleitung zur Erde einzuschalten. $g g$ ist das hölzerne Gehäuse, welches den Stabmagneten f mit der Drahtrolle r umgiebt. Vor dem oberen Ende des Stabmagnetes f (unterhalb von d) liegt eine dünne Eisenplatte (die sog. Membran), welche durch den hölzernen Deckel d mit trichterförmigem Aus-

Fig. 101.

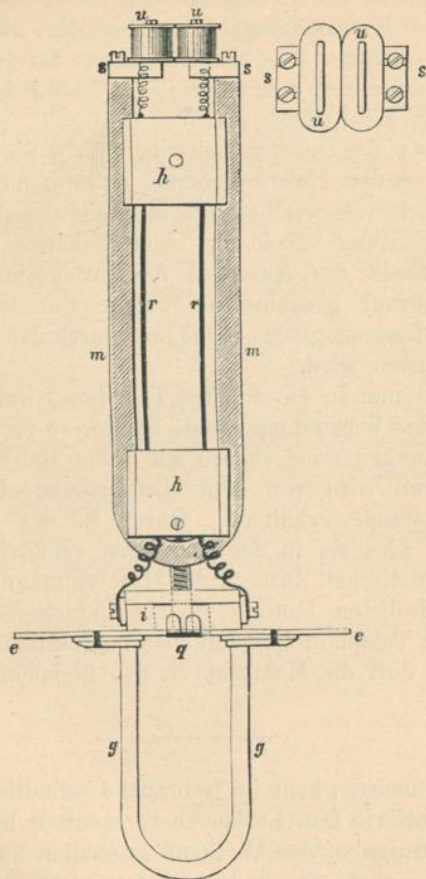


schnitt fest geklemmt wird. Der Stabmagnet f wird durch die Schraube p festgehalten.

Dadurch, dass die aus Eisen bestehende Membran dem Stabmagneten gegenübersteht, wird sie selbst dauernd magnetisch. Spricht man nun in die durch d gebildete trichterförmige Oeffnung des Telephons hinein, so wird die Membran in Schwingungen versetzt. Durch das Auf- und Abschwingen der Membran vor dem Stabmagneten f aber wird der magnetische Zustand desselben geändert. Diese Aenderungen erzeugen ihrerseits in der umgebenden Drahtrolle r einen

Inductionsstrom, welcher durch die Leitung *L* in das zweite Telephon übergeleitet wird. In dem zweiten Telephon erregt nun der um den Stabmagneten kreisende Inductionsstrom in dem Stabmagneten die nämlichen magnetischen Aenderungen, welchen der Stabmagnet in dem ersten Telephon unterworfen ist. Hierdurch wird die in dem zweiten Telephon befindliche Membran in Schwingungen versetzt, und erzeugt die nämlichen Schallwellen, welche als gesprochene

Fig. 102.



Worte die erste Membran getroffen hatten. Die in das erste Telephon gesprochenen Töne oder Worte werden unserem Ohre vernehmlich, wenn wir das zweite Telephon dem Ohre nähern.

Eine Batterie ist für das Telephon als solches, wie man sieht, nicht nöthig, sie wird allerdings an den meisten Apparaten angebracht zur Auslösung eines Klingelsignals, welches anzeigen soll, dass Jemand am Telephon ist und sprechen will.

Das Siemens'sche Telephon,

welches von der Reichstelegraphenverwaltung eingeführt ist, stellt eine Verbesserung des Bell'schen dar. Seine Einrichtung ist folgende: In der durch Fig. 101 veranschaulichten Hülse aus Holz ist der durch Fig. 102 im Durchschnitt dargestellte Apparat untergebracht. *gg* ist ein Messinghaken, an welchem das Telephon aufgehängt werden kann, *ee* ist eine Messingplatte, auf welcher durch die Schraube *q* der Hufeisenmagnet *mm* befestigt ist. Auf letzterem sind die beiden Polschuhe *ss* durch Schrauben befestigt und auf den Schuhen und mit ihnen fest verbunden sitzen die mit isolirtem Kupferdraht umwickelten Eisenstücke *uu*.

Die Enden *rr* der isolirten Leitung, welche die Eisenstücke *uu* umläuft, werden an den Holzbrettchen *h* entlang nach den Klemmschrauben *i* geführt, von welchen aus die Leitungsschnüre austreten.

Diese Vorrichtung steckt in dem Gehäuse Fig. 101. Die Röhre *cc* ist oberhalb des Aufsatzes *bb* durch eine dünne Eisenplatte (die Membran) geschlossen, welche nur wenig über den Polen *uu* des Hufeisenmagnetes steht und durch das konische Mundstück *aa* festgehalten wird.

Spricht man nun in ein solches Telephon, welches mit einem zweiten in leitender Verbindung steht, hinein, so verlaufen die elektrischen Erscheinungen ganz ebenso wie beim Bell'schen Telephon, d. h. die Membran wird von dem Hufeisenmagneten dauernd im magnetischen Zustande erhalten. Durch in das Mundstück gesprochene Worte wird sie in Schwingungen versetzt und verändert dadurch den magnetischen Zustand des Hufeisenmagnetes. Hierdurch entsteht in der isolirten Leitung *rr* ein Inductionsstrom, welcher um *uu* im zweiten Telephon die nämlichen magnetischen Aenderungen hervorbringt und dort die Membran zu den gleichen Schwingungen veranlasst.

Die bei den meisten heut im Gebrauche befindlichen Telephonen angeschlossene Batterie (aus Leclanché-Elementen) hat allerdings in erster Linie die Aufgabe, den Weckruf erschallen zu lassen, gleichzeitig aber hat sie noch eine andere Bedeutung.

Wer einmal telephonisch gesprochen hat, weiss, dass für gewöhnlich das Telephon an einem Haken aufgehängt ist und diesen Haken durch sein Gewicht niederdrückt. In dieser Lage kreist der von der Batterie erzeugte Strom lediglich in dem Alarmapparat, wenn der zum Geben des Klingesignales angebrachte Tastapparat in Bewegung gesetzt wird. Nimmt man das Telephon von dem Haken, so wird der letztere durch eine Feder emporgezogen. Nun-

mehr ist die Leitung in dem Alarmapparat unterbrochen, dafür aber kreist der Strom in den Telephonen selbst um f in Fig. 100 und u in Fig. 102. Es ist klar, dass unter diesen Umständen der Magnetismus von f und u verstärkt werden wird. Dadurch wächst natürlich auch der Magnetismus der Membranen. Das hat zur Folge, dass die in Schwingungen versetzte Membran kräftigere Inductionsströme erzeugen wird, welche die Membran im zweiten Telephon selbstverständlich auch in kräftigere Schwingungen versetzt, so dass das Gesprochene deutlicher wiedergegeben wird.

Als Material für die Telephonleitungen hat sich besonders der Bronzedraht bewährt, welcher die Uebermittlung von gesprochenen Worten auf Entfernungen von 400—500 Kilometer ermöglicht. Die Erläuterung der Mikrophone, welche Telephone von grösster Vollkommenheit darstellen, insofern als sie das Gesprochene auf grosse Entfernungen sehr deutlich und getreu wiedergeben, muss hier als zu weit gehend ausgeschlossen werden.

2. Telegraph. Unter „Telegraph“ im Allgemeinen versteht man jede Vorrichtung, welche den Austausch von Nachrichten zwischen zwei entfernt gelegenen Orten gestattet ($\tau\eta\lambda\epsilon$ in die Ferne und $\gamma\rho\acute{\alpha}\varphi\omega$ schreibe). Optische Telegraphen (Feuerzeichen) waren seit dem Alterthum bis zu Anfang dieses Jahrhunderts (Napoleon's Zeigertelegraph) im Gebrauche.

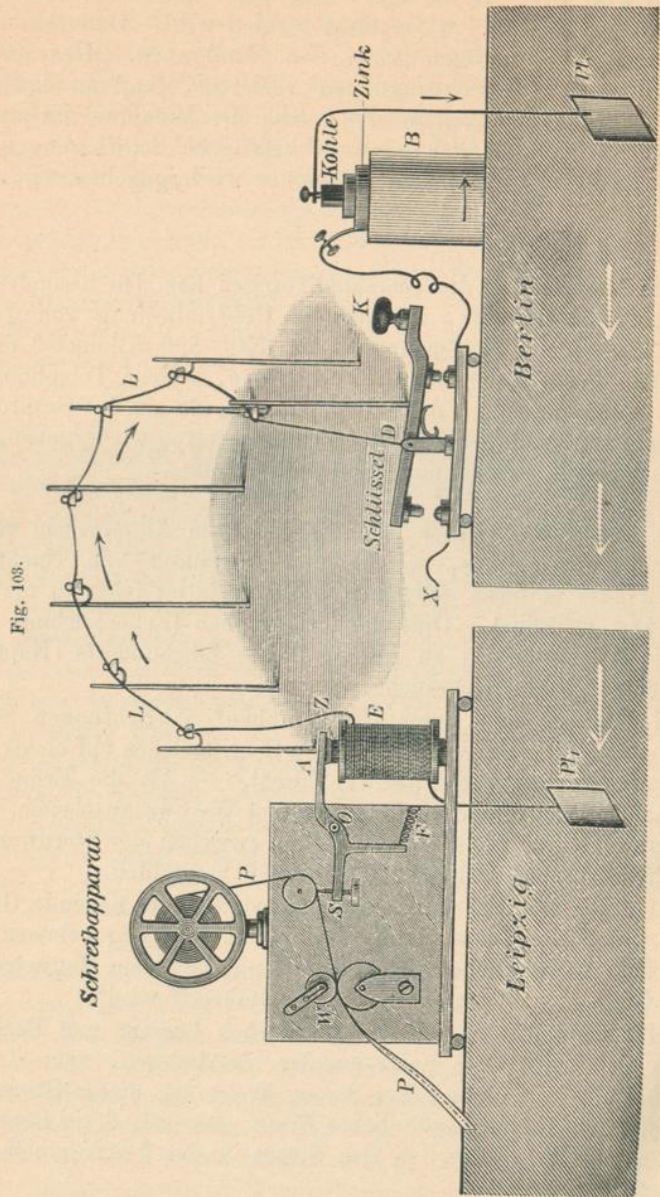
Neuerdings sind unter „Telegraphen“ Vorrichtungen zu verstehen, welche die Uebermittlung von Schriftzeichen auf elektrischem Wege ermöglichen („Fernschreiber“). — Als die Erfinder der elektrischen Telegraphie sind Gauss und Weber anzusehen, welche 1833 eine telegraphische Verständigung zwischen der Sternwarte und dem physikalischen Cabinet zu Göttingen herstellten.

Der der elektrischen Telegraphie zu Grunde liegende Gedanke ist die practische Verwerthung der auf S. 596 angegebenen Thatsache, dass gewöhnliches „Eisen so lange zu einem Magneten wird, als es von einem elektrischen Strome umkreist wird“.

Hat man also eine Leitung zwischen Leipzig und Berlin, so können sich beide Orte untereinander verständigen, wenn 1. durch diese Leitung ein elektrischer Strom kreist, 2. dieser Strom z. B. in Leipzig ein Stück gewöhnliches Eisen umkreist, 3. in Berlin z. B. die Möglichkeit gegeben ist, den Strom in der Leitung beliebig zu unterbrechen.

Nur so lange der Strom in der Leitung kreist, wird das Eisen in Leipzig magnetisch, unterbricht Berlin die Zuführung von Strom, so wird das Eisen in Leipzig wieder unmagnetisch. —

Mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, ist es nicht schwer, die Einrichtung eines Telegraphenapparates zu verstehen. In Fig. 103



ist die telegraphische Verständigung zwischen Berlin und Leipzig veranschaulicht, und zwar giebt Station Berlin soeben ein Telegramm nach Leipzig auf.

Der elektrische Strom wird durch das in Berlin aufgestellte Zink-Kohle-Element *B* erzeugt. Er geht in der Richtung der Pfeile vom Zink zur Kohle, sodann in Folge der Erdleitung von der in den Erdboden versenkten Metallplatte *Pl* zu der gleichfalls in die Erde versenkten Metallplatte *Pl*₁ nach Leipzig. Hier durchfließt er die aus isolirtem Leitungsdrahte gebildete Rolle *E*, geht von dieser durch die Luftleitung (Leipzig-Berlin) *L*, alsdann durch den Schlüssel *D* wieder nach dem in Berlin aufgestellten Element zurück.

Zu Leipzig befindet sich im Innern der aus isolirtem Leitungsdraht gebildeten Rolle *E* ein weicher Eisenkern *Z*. — So lange in Berlin der Knopf *K* des Schlüssels *D* herabgedrückt ist, kreist der elektrische Strom in der vorhin angegebenen Richtung und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird magnetisch (ein Elektromagnet). Wird dagegen der Knopf *K* in Berlin gehoben, so ist die Stromleitung unterbrochen, und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird wieder unmagnetisch.

Es gelingt mithin durch Herabdrücken oder Heben des Knopfes *K* in Berlin den Eisenkern *Z* in Leipzig nach Belieben (und für beliebige Zeit) in einen (Elektro-) Magneten, bezw. in gewöhnliches unmagnetisches Eisen zu verwandeln.

Die so geschaffenen Aenderungen in dem Zustande des Eisenkernes *Z* werden nun in verschiedenen Apparaten in verschiedener Weise zur Hervorbringung von Schriftzeichen benützt.

Fig. 103 stellt einen Morseapparat dar. Oberhalb des Eisenkernes *Z* befindet sich ein in *O* beweglicher Stahlanker *A* (in der Regel ist dieser aus Messing gearbeitet und bei *A* mit einer Stahlplatte belegt). — Wenn der Apparat in Ruhe ist, so wird dieser Anker *A* durch die Feder *F* in solcher Stellung gehalten, dass der Arm *A* nach oben gezogen wird, während der den Schreibstift *S* enthaltende Arm nach unten gezogen wird.

Drückt jedoch Station Berlin den Knopf *K* nieder, so kreist in der Leitung der Strom, der Eisenkern *Z* wird magnetisch und zieht nun den Anker *A* nach unten an. Dadurch geht der Schreibstift *S* in die Höhe und drückt gegen den Papierstreifen *P*, welcher von dem Schreibapparat durch die Rollen *W* abgewickelt wird. Dauert der Druck des Stiftes *S* gegen den Papierstreifen *P* nur eine kurze Zeit, so entsteht ein Punct, dauert er längere Zeit, so entsteht, da der Papierstreifen durch ein Uhrwerk an dem Stifte vorbeigeführt wird, eine Linie. Sobald Berlin durch Emporheben des Knopfes *K* den Strom unterbricht, wird *Z* unmagnetisch und die Feder *F* zieht wieder den Schreibstift nach unten, den Anker *A* nach oben. Der Papierstreifen bleibt jetzt unbeschrieben. Station Berlin hat es in der Hand, auf dem Papierstreifen in Leipzig Punkte oder Striche hervorzubringen, je nachdem sie den Knopf *K* kürzere oder längere Zeit herabdrückt.

Aus den so hervorgebrachten Punkten und Strichen setzt sich das Morsealphabet zusammen.

<i>a</i> . —	<i>c</i> — . — .	<i>e</i> .	<i>g</i> — — .
<i>b</i> — . . .	<i>d</i> — . .	<i>f</i> . . — .	<i>h</i>
<i>i</i> . .	<i>k</i> — . —	<i>l</i> . — . .	<i>m</i> — —
<i>n</i> — .	<i>o</i> — — — —	<i>p</i> . — — .	<i>q</i> — — . —
<i>r</i> . — .	<i>s</i> . . .	<i>t</i> —	<i>u</i> . . —
<i>v</i> . . . —	<i>w</i> . — —	<i>x</i> — . . —	<i>y</i> — . — —
	<i>z</i> — — . .		

Bei dem Typendruckapparat von Hughes setzt der Elektromagnet ein Typenrad in Bewegung, welches gewöhnliche Schriftzeichen auf den Papierstreifen aufdruckt. Die Vorrichtung auf der Aufgabestation, welche dem Schlüssel *D* entspricht, hat die Form einer Klaviatur.

Gegenwärtig * ist es sogar möglich, Originalschriftzeichen (z. B. handschriftliche Unterschriften), sowie Zeichnungen telegraphisch zu übermitteln.

